N° d'ordre au C.N.R.S.

A.0.9.758

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE ROUEN

Pour Obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Jovanka HUGUET

SYNTHESE DE POLYMERES OPTIQUEMENT ACTIFS A FONCTIONS AMINE TERTIAIRE LATERALES. PROPRIETES LIEES A LA CHIRALITE ET A LA BASICITE DE POLY [THIO (N-R^1 -N-R^2 AMINOMETHYL)-1ETHYLENES]

Soutenue le 18 Mars 1974

MM.	SIGWALT P.	Professeur à la Faculté des Sciences de Paris VI	Membre invité
	SELEGNY E.	Professeur à la Faculté des Sciences de Rouen	Président
	DUHAMEL P.	Professeur à la Faculté des Sciences de Rouen	Examinateur
	MARECHAL P.	Professeur à l'I.N.S.C.I.R.	Examinateur

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544711_0031

N° d'ordre au C.N.R.S.

A.0.9.758

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE ROUEN

Pour Obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Jovanka HUGUET

SYNTHESE DE POLYMERES OPTIQUEMENT ACTIFS A FONCTIONS AMINE TERTIAIRE LATERALES. PROPRIETES LIEES A LA CHIRALITE ET A LA BASICITE DE POLY [THIO (N-R^1 -N-R^2 AMINOMETHYL)-1ETHYLENES]

Soutenue le 18 Mars 1974

MM.	SIGWALT P.	Professeur à la Faculté des Sciences de Paris VI	Membre invité
	SELEGNY E.	Professeur à la Faculté des Sciences de Rouen	Président
	DUHAMEL P.	Professeur à la Faculté des Sciences de Rouen	Examinateur
	MARECHAL P.	Professeur à l'I.N.S.C.I.R.	Examinateur

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Macromoléculaire de la Faculté des Sciences et Techniques de ROUEN.

Je souhaite exprimer à Monsieur le Professeur E. SELEGNY, ma reconnaissance pour la bienveillante sollicitude dont il a fait preuve à mon égard et de l'honneur qu'il me fait en acceptant la Présidence du Jury de cette thèse.

Je tiens à exprimer à Monsieur P. SIGWALT, Professeur à la Faculté des Sciences de PARIS, ma respectueuse gratitude pour avoir parrainé ce Mémoire, et pour l'aide qu'il m'a apportée à diverses reprises au cours de sa réalisation.

Mes remerciements s'adressent également à Messieurs les Professeurs P. DUHAMEL, de la Faculté des Sciences et Techniques de ROUEN et E. MARECHAL, de l'Institut National de Chimie Industrielle de ROUEN, pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail en acceptant de le juger.

Que Messieurs M. VERT, Chargé de Recherche au Centre National de la Recherche Scientifique, et N. SPASSKY, Maître de Recherche, dont les conseils m'ont été si fructueux dans la réalisation de ce travail, trouvent ici l'expression de mes amicaux remerciements.

Mon amicale reconnaissance s'adresse à mes camarades du Laboratoire dont l'esprit d'équipe a permis d'entretenir un climat de discussions fructueuses et de bonne entente.

Ma gratitude va enfin au CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE pour l'aide matérielle qu'il m'a procurée.

DEFINITIONS

$$[\alpha]_{\lambda}^{t} = \frac{\alpha_{lu} \times 10^{2}}{l \times C}$$

pouvoir rotatoire spécifique

où t = température

λ = longueur d'onde

α_{lu} = angle de rotation lu

l = trajet optique (en dm)

C = concentration en g. 100 cm^{-3}

1) <u>petites molécules</u> :

$$[\phi]_{\lambda}^{t} = [\alpha]_{\lambda}^{t} \times \frac{M}{100}$$

pouvoir rotatoire moléculaire

M = masse moléculaire

$$[\theta]_{\lambda}^{t} = \frac{(\theta)_{lu} \times M}{l \times C}$$

ellipticité moléculaire

$$[\theta]_{\lambda}^{t} = 3300.\Delta\varepsilon$$

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_{g} - \varepsilon_{d}$$

(ε coefficient d'absorption moléculaire)

2) <u>Macromolécules</u>

$$[m]_{\lambda}^{t} = [\alpha]_{\lambda}^{t} \times \frac{M'}{100}$$

pouvoir rotatoire par motif

M' = masse du motif moyen

$$[\theta]_{\lambda}^{t} = \frac{(\theta)_{lu} \times M'}{l \times C}$$

ellipticité par motif

I N T R O D U C T I O N

La plupart des travaux réalisés dans le domaine des macromolécules optiquement actives ont été voués presque uniquement à des études structurales, telles que les modifications de conformation en solution.

Les relations qui existent entre les conformations préférentielles (hélice α des polypeptides, hélices simple ou double des polynucléotides) et les propriétés optiques ont surtout été développées pour les macromolécules biologiques. Les poly α - amino-acides sont des exemples types. La conformation hélicoïdale observée en solution résulte de l'existence de fortes interactions entre les groupes peptidiques qui s'accompagnent, par rapport à la forme en pelotes statistiques, d'une importante modification de l'activité optique : apparition d'une dispersion rotatoire complexe et d'effets Cotton de signes opposés suite au couplage excitonique des chromophores - C = O. Dans ce cas, un traitement théorique de l'activité optique fondé sur les paramètres structuraux a été développé et donne une bonne représentation des phénomènes. De plus les résultats concordent avec ceux obtenus par de nombreuses autres techniques d'analyse physico-chimique et structurale (1).

Pour les polymères optiquement actifs de synthèse, la majorité des chercheurs ont considéré pendant longtemps l'existence de comportements chiroptiques anormaux comme la manifestation de conformations macromoléculaires bien définies analogues aux polypeptides en hélice. Dans ce domaine, il faut noter que la plupart des conclusions ont été élaborées à partir des seules propriétés optiques, sans recoupement avec d'autres techniques.

Excepté dans le cas des poly α-oléfines (2), l'exploitation de l'activité optique des polymères synthétiques inédits était plus ou moins bloquée par suite des inconnues que représentent leurs structures conformationnelles en solution et bien souvent le comportement de leurs chromophores.

L'identification de ces structures nécessite en effet de longues études par d'autres techniques dont un exemple type toujours discuté est celui des poly α-amino-acides (3) (4). La prise en considération des effets de solvant, de l'ionisation et des interactions en solution et la comparaison avec des molécules modèles a permis de débloquer la situation au moins pour les polymères stéréoirréguliers.

A la suite de ses travaux sur les polycondensats formophénoliques, VERT (5) a signalé que dans le cas des polymères synthétiques optiquement actifs, un certain nombre de situations peuvent conduire à une activité optique anormale analogue à celle observée pour des conformations préférentielles :

- Réaction chimique réversible (ionisation, complexation) ou irréversible (transformation chimique incomplète conduisant à un copolymère).
- Présence dans le motif monomère de deux ou plusieurs transitions électroniques optiquement actives voisines dans le spectre, provenant d'un ou plusieurs chromophores, parfois modifiées par effet de solvant.

Dans ces différents cas, le comportement optique anormal se traduit par des variations au niveau des effets Cotton très semblables et parfois même plus importantes que celles observées pour les changements conformationnels du type ordre-désordre.

Par exemple, RASOUL (6) en étudiant les rotations optiques d'un polyamide optiquement actif : le poly[sébacamide de (-) diamino-1,2 propane] non stéréorégulier, et par conséquent peu sujet à prendre des structures secondaires en solution, a observé une inversion du signe de la dispersion de la rotation optique (D.R.O.) en fonction de la concentration en chlorure de calcium dans le méthanol.Par comparaison avec le comportement de molécules modèles, ce phénomène a été attribué à des interactions de type "donneur-accepteur" entre les fonctions amides et le sel. Des résultats analogues sont connus pour les protéines en présence de sels, toutefois dans ce cas la dénaturation, (destruction des structures tertiaire et secondaire) complique les interprétations (1). D'une manière générale, l'apparition de dispersions complexes et l'inversion de signes des bandes dichroïques pour des polymères synthétiques peuvent être attribuées à des facteurs

- structuraux comme la conformation des macromolécules,
- chimiques comme les effets de solvant, l'ionisation, la complexation etc...

Pour des polymères stéréoréguliers où l'influence de la structure secondaire de la chaîne n'est pas directement négligeable, la dualité facteurs structuraux-facteurs chimiques rend le plus souvent l'interprétation ambiguë (7).

Les différentes recherches effectuées au Laboratoire sur les polymères optiquement actifs et, plus particulièrement, sur les polyacides carboxyliques et les polyamides ont abouti à la conclusion suivante : les phénomènes liés à l'activité optique (pouvoir rotatoire, dispersion de la rotation optique, dichroïsme circulaire ou D.C.) peuvent être avantageusement utilisés pour l'étude des réactions ou d'interactions chimiques des polymères; en particulier, pour des polymères réactifs, ionisables ou complexants en solution, à condition pour l'instant, qu'ils soient stéréoirréguliers. En effet, cette condition permet de négliger l'influence de structures secondaires ordonnées peu probables.

Dans cet ordre d'idées, l'étude de polyamines présentait un intérêt certain par les possibilités d'ionisation, de fixation d'ions sur sites et de complexation du type donneur-accepteur qu'elles offrent.

La littérature signale peu de travaux concernant la synthèse et l'étude des propriétés des polybases synthétiques optiquement actives. TSUBOYAMA et YANAGTTA (8) partant de polyéthyléthylène imines stéréoréguliè-res à D.R.O. simples, ont obtenu des polyéthyléthylène imines N-benzoylées à D.R.O. complexes dans certains solvants organiques, en particulier, pour la poly R (-) éthyléthylène imine N-benzoylée.

Ils ont attribué cette activité optique anormale à l'existence de conformations en hélice α gauche sans toutefois démontrer cette existence par d'autres méthodes.

Les études envisagées nécessitaient la préparation d'un polymère bien défini du point de vue du motif et de sa polymérisation. A l'époque, les époxydes étaient une des classes de composés dont on avait bien étudié la polymérisation.

Dans un premier temps, nous avons donc tenté d'appliquer les connaissances acquises sur ce type de monomères en polymérisant un dérivé aminé correspondant ; la N-N-diéthyl-N -(oxirannyl-2 méthyl) amine ou Et-Et,EOA.

Ce type de monomère fournit deux possibilités pour l'obtention de polymères optiquement actifs :

- par l'intermédiaire du centre chiral situé sur l'hétérocycle; la polymérisation par des amorceurs asymétriques donne une polyamine optiquement active, le carbone asymétrique se trouvant sur la chaîne principale.

- par l'introduction d'un centre chiral sur le groupement aminé situé dans la chaîne latérale ; la polymérisation par des amorceurs usuels donne également une polyamine optiquement active mais avec deux centres chiraux, l'un sur la chaîne latérale, l'autre sur la chaîne principale.

VANDENBERG et EDWIN (10) avaient déjà polymérisé l'Et-Et,EOA à l'aide d'amorceurs organomagnésiens et organoaluminiés , mais les polymères préparés n'avaient que des faibles masses moléculaires.

Nous avons donc repris la polymérisation de ce monomère par d'autres amorceurs, principalement, par les dérivés organométalliques modifiés avec l'espoir d'obtenir de meilleurs résultats. Malheureusement, nous n'avons obtenu que des polymères à bas poids moléculaires comme VANDENBERG et EDWIN.

Dans un second temps, nous avons synthétisé le dérivé soufré correspondant, le N-N-diéthyl-N-(thiirannyl-2 méthyl)amine ou Et-Et,ESA qui offre exactement les mêmes possibilités que le dérivé Et-Et,EOA pour l'obtention de polymères optiquement actifs.

La polymérisation par les systèmes $ZnEt_2/H_2O$, $ZnEt_2$/MeOH, D-tartrates de cadmium et de zinc a donné des polymères de masses élevées. Les meilleurs résultats ont été obtenus par les systèmes organométalliques modifiés ; ces amorceurs ont donc été sélectionnés pour la polymérisation d'homologues supérieurs, les N-R^1 - N-R^2 - N -(thiirannyl-2 méthyl) amine ou R^1 - R^2, ESA dérivés d'amines secondaires N substituées aliphatiques et aromatique .

Avant d'aborder l'étude des propriétés et de leurs relations avec l'activité optique, il était nécessaire d'abord d'analyser cette activité optique et de la relier aux chromophores présents : thioéther, amine, squelette hydrocarboné,auxquels on peut ajouter celle du chromophore phénylé dans la polyamine aromatique. Cette étude a permis d'attribuer une origine à chacune des transitions électroniques optiquement actives observées dans l'U.V.

La quaternarisation par les protons de ces polybases faibles et le comportement polyélectrolytique ont été étudiés dans différents milieux, aqueux et hydroorganiques (car les polymères sous forme aminée sont insolubles dans l'eau), par les méthodes liées à l'activité optique (D.R.O. et D.C.) associées aux techniques plus habituelles d'étude des polyélectrolytes(titrages potentiométriques et viscosimétriques).

Enfin, nous avons abordé l'étude des interactions en solution, en particulier avec $CuCl_2$.

Ce mémoire a été divisé en cinq chapitres :

Chapitre I : Polyamines du type poly [oxy (N-N-diéthyl aminométhyl)-1 éthylène] et poly [thio (N-R^1 - N-R^2 aminométhyl)-1 éthylène] dérivés d'amines secondaires achiraleset racémiques.

Chapitre II : Polyamines optiquement actives du type poly [thio (N-N-dialkyl aminométhyl)-1 éthylène].

Chapitre III : Analyse de l'activité optique des poly [thio (N-N-diéthyl aminométhyl)- 1 éthylène] et poly [thio (N-R^1 - N - méthyl aminométhyl)-1 éthylène] optiquement actives.

Chapitre IV : Comportement polyélectrolytique et activité optique des poly amino méthyl thiirannes quaternarisés par des protons.

Chapitre V : Interactions avec $CuCl_2$ des poly [thio (N-R^1 - N - méthyl aminométhyl)-1 éthylène] chirales en milieu organique.

CHAPITRE I

POLYAMINES DU TYPE POLY [OXY (N-N-DIETHYL AMINOMETHYL)-1 ETHYLENE] ET POLY [THIO (N-R^1 - N-R^2 AMINOMETHYL)-1 ETHYLENE] DERIVES D'AMINES SECONDAIRES ACHIRALE ET RACEMIQUES (9)

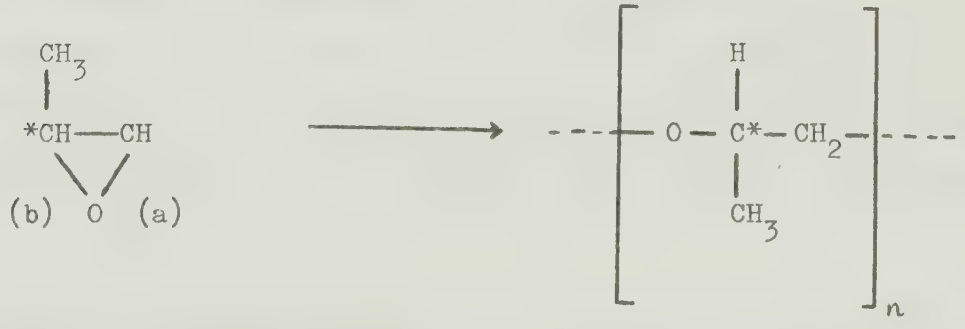
I-1 INTRODUCTION

De nombreux auteurs se sont intéressés à la polymérisation de l'oxiranne*(oxyde de méthylène) et de ses homologues hydrocarbonés (oxyde de propylène - oxyde de styrène - oxyde de cyclohexène - oxyde de tertiobutyle, etc...)

Dans le cas du méthyl oxiranne (oxyde de propylène) par exemple, la polymérisation par des amorceurs purement anioniques ou cationiques donne des polymères de masses peu élevées, amorphes et caoutchoutiques. Au contraire, on obtient des polymères de hauts poids moléculaires et partiellement cristallins avec les amorceurs de type coordiné tels que les dérivés des métaux bivalents ou trivalents.

Ces divers amorceurs attaquent le cycle oxiranne selon des mécanismes différents.

Un amorceur "anionique" provoque une ouverture sélective de la liaison (a) carbone primaire-oxygène.



* Epoxy-1,2 éthane selon une autre expression de la nomenclature officielle.

Par contre, un amorçage cationique s'effectue simultanément sur les deux liaisons (a) et (b) en plus ou moins grandes proportions suivant l'amorceur utilisé.

De plus, la présence du centre chiral vrai sur le motif monomère introduit plusieurs possibilités de structures configurationelles : hétérotactique, syndiotactique et isotactique qui expliquent la variation de la cristallinité avec les conditions de polymérisation.

Dans le cas de monomères racémiques, les amorceurs dits stéréospécifiques conduisent à des polymères stéréoréguliers plus ou moins cristallins par polymérisation stéréosélective des deux antipodes optiques. Par exemple, le système $ZnEt_2$/MeOH (1:2) permet de préparer des polyoxy-(méthyl)-1 éthylène partiellement cristallins (11-34).

Dans une polymérisation stéréosélective, deux types de sites sont présents, l'un d'eux sélectionne l'antipode R pour former des chaînes poly R, l'autre sélectionne l'antipode S pour former des chaînes poly S. La fraction cristalline résultante est un mélange racémique de deux chaînes poly R et poly S isotactiques.

Si la polymérisation des oxydes d'alkènes a suscité l'intérêt des chercheurs tant dans le domaine de l'étude de la polymérisation (mécanisme-cinétique) que dans celui de la structure des polymères obtenus, la polymérisation d'homologues contenant d'autres groupes fonctionnels de la chimie organique dans la chaîne latérale a été moins étudiée.

La polymérisation anionique de l'éther isoamyl glycidique (12) en présence de potasse; la polymérisation du glycidamide (13), de l'aldéhyde glycidique (14), d'autres époxyaldéhydes (15) des époxynitriles et des cyano époxyéthers (16) ont été signalés. A partir de ces exemples, il apparaît que la fonction ajoutée modifie la vitesse de polymérisation par rapport à l'oxyde d'éthylène; quelquefois, elle donne lieu à des réactions secondaires.

En ce qui concerne la présence de fonctions aminées dans la chaîne latérale, les seuls travaux sont ceux de VANDENBERG et EDWIN (10) qui ont polymérisé la N-N-diéthyl-N-(oxirannyl-2 méthyl) amine (Et-Et,EOA).

à l'aide des catalyseurs organomagnésiens et organoaluminiés mais les viscosités des polymères ainsi préparés sont faibles.

Dans l'ensemble, on dispose de peu de renseignements sur la polymérisation de ces derniers composés et notamment sur l'apparente inhibition apportée par la fonction amine tertiaire latérale.

D'après le comportement du méthyl oxiranne (17), d'autres amorceurs que ceux utilisés par VANDENBERG et EDWIN pourraientse révéler plus efficaces pour la polymérisation de l'Et-Et,EOA.

Nous avons donc tenté, dans un premier temps, la polymérisation par ouverture de cycle de l'Et-Et ,EOA par différents systèmes d'amorçage, en particulier, ceux obtenus par réaction de $AlEt_3$ ou de $ZnEt_2$ sur les composés hydroxylés, dans le but de préparer des polyamines de masses élevées. Dans toutes ces conditions, nous n'avons obtenu que des polymères de bas poids moléculairesqui s'avéraient inintéressants pour les études envisagées.

Le développement des recherches sur les thiirannes et leur comparaison avec les résultats obtenus pour les oxirannes ont révélé que le cycle soufré est plus réactif que le cycle oxygéné (18). Par exemple, la polymérisation du méthyl thiiranne à lieu à la température ambiante alors que la polymérisation du méthyl oxiranne nécessite une température au moins égale à 80°C.

Parmi les nombreux systèmesd'amorçage utilisés pour la polymérisation du méthyl thiiranne, nous nous sommes intéressés aux dérivés organométalliques et organométalliques modifiés particulièrement utilisés au Laboratoire du Professeur SIGWALT (Laboratoire de Chimie Macromoléculaire PARIS VI) où il a été montré que :

- les systèmes $ZnEt_2$ ou EtZnOR amorcent la polymérisation du méthyl thiiranne alors qu'ils n'ont pas d'effet sur le méthyl oxyranne.
- le système binaire $ZnEt_2/H_2O$ est le plus efficace pour la polymérisation du méthyl thiiranne ; il conduit à des polymères partiellement cristallins.

- Les amorceurs organocadmiens inefficients pour le méthyl oxiranne amorcent aisément la polymérisation pour conduire à des polymères de masses élevées. Par ailleurs, ces composés organocadmiens comme les sels simples de cadmium se sont montrés d'excellents amorceurs stéréosélectifs (29).

Des homologues hydrocarbonés du méthyl thiiranne ont également été polymérisés :

- des produits cristallins, à haut point de fusion et de masses élevées ont été obtenus par polymérisation du tertiobutyl thiiranne à l'aide des dérivés organométalliques modifiés (19)

Parmi les composés voisins, la polymérisation du sulfure de styrène par différents types d'amorceurs a été étudié par NOSHAY et PRICE (20). Elle n'a conduit qu'à des polymères amorphes ; les masses les plus élevées ont été obtenues à partir des amorceurs du type acide de LEWIS.

Toutefois, on n'a pas relevé dans la biliographie, de travaux sur la polymérisation d'homologues contenant d'autres groupes fonctionnels réactifs dans la chaîne principale.

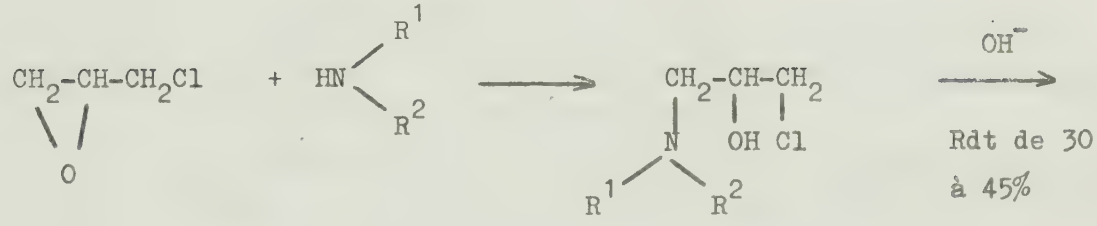
Nous avons donc, dans un deuxième temps, synthétisé le dérivé soufré correspondant à l'amino-oxiranne de VANDENBERG et EDWIN ; la N-N-diéthyl-N-(thiirannyl-2 méthyl) amine (Et-Et,ESA). Ce monomère a été polymérisé par les amorceurs suivants $ZnEt_2$/MeOH, $ZnEt_2/H_2O$, D tartrate de cadmium et D tartrate de zinc.

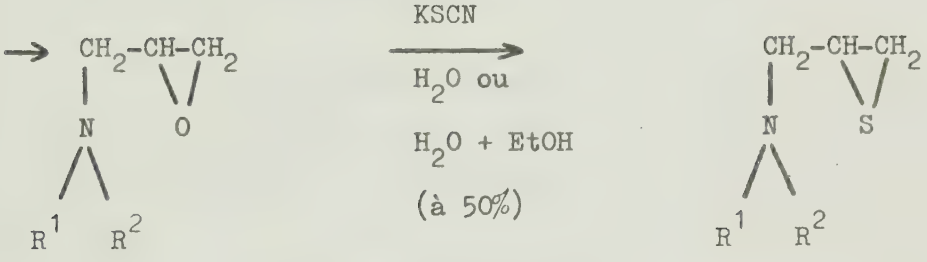
D'après les résultats obtenus, le système $ZnEt_2/H_2O$ a été sélectionné comme système type pour polymériser les dérivés d'amines racémiques voisins, les N-R^1-N-R^2-N-(thiirannyl-2 méthyl) amines en vue de standardiser la préparation des polyamines optiquement actives.

Pour caractériser les différents polymères préparés, nous avons considéré leurs spectres IR, RMN, UV et la masse équivalente moyenne du motif monomère déterminée par potentiométrie.

I-2 SYNTHESE DES MONOMERES

a) Schéma général de synthèse





Rdt de 45 à 50%

Les N-R^1-N-R^2 aminométhyl oxirannes sont préparées par action du chloro-1 époxy-2,3 propane sur les N-R^1-N-R^2 amines secondaires d'après le procédé décrit par MONTEGUDET (21).

Les N-R^1-N-R^2 aminométhyl oxirannes réagissent sur le thiocyanate de potassium en milieu aqueux ou hydroalcoolique (à 50%) pour donner les N-R^1-N-R^2 aminométhyl thiirannes correspondants selon la méthode décrite par SCHUETZ (22).

Les amines secondaires choisies ont été les suivantes :

Achirale

- La N-N-diéthylamine

Racémiques

- la (±) N-méthyl méthyl-1 propylamine
- la (±) N-éthyl méthyl-1 propylamine
- la (±) N-méthyl phényl-1 éthylamine

- Le rendement total de la synthèse à partir de l'épichlorhydrine varie de 25 à 15% quand on passe de la diéthylamine à l'amine aromatique la plus encombrée.
  On a constaté que la présence du groupe aminé ne perturbait pas la transformation de l'oxiranne en thiiranne.

Les (±) N-méthyl méthyl-1 propylamine et (±) N-méthyl phényl-1 éthylamine ont été préparées par méthylation au sulfate de méthyle des (±) méthyl-1 propylamine et (±) phényl-1 éthylamine d'après la méthode de BRUNEAU-LESEC (23).

La (±) N-éthyl méthyl-1 propylamine a été préparée par réduction de l'imine, obtenue en faisant réagir l'éthylamine sur la méthyléthylcétone, en améliorant la méthode décrite par SKITA et KEIL (24)

b) Tableau récapitulatif des monomères

Les noms, formules et abréviations des dérivés oxirannes et thiirannes aminés sont donnés dans le tableau I.

Tableau I - Formules, noms et abréviations des différents dérivés oxirannes et thiirannes aminés.

R^1	R^2	Dérivés oxirannes	Dérivés thiirannes
$-CH_2-CH_3$	$-CH_2-CH_3$	N-N-diéthyl- N-(oxirannyl-2, méthyl) amine (Et-Et, EOA)	N-N-diéthyl-N-(thiirannyl-2 méthyl) amine (Et-Et, ESA)
$-CH_3$	$-\overset{*}{C}H(CH_3)-CH_2-CH_3$	N-(sec-butyl)-N méthyl-N-(oxirannyl-2, méthyl) amine (Me-sBu, EOA)	N-(sec butyl)-N méthyl-N-(thiirannyl-2 méthyl) amine (Me-sBu, ESA)
$-CH_2CH_3$	$-\overset{*}{C}H(CH_3)-CH_2-CH_3$	N-(sec-butyl)-N-méthyl- N-(oxirannyl-2, méthyl) amine (Et-sBu, EOA)	N-(sec butyl)-N-méthyl-N-(thiirannyl-2 méthyl) amine (Et-sBu, ESA)
$-CH_3$	$-\overset{*}{C}H(CH_3)-C_6H_5$	N-méthyl- N-(phényl-1 éthyl)-N-(oxirannyl-2 méthyl) amine (Me-Phenet, EOA)	N-méthyl- N-(phényl-1 éthyl)-N-(thiirannyl-2, méthyl) amine (Me-Phenet, ESA)

I-3 POLYMERISATION DE LA N-N-DIETHYL-N-(OXIRANNYL-2 METHYL) AMINE

OU Et-Et,EOA

Le monomère Et-Et,EOA a été polymérisé en tube scellé et sous azote par les systèmes d'amorçage suivants : $AlEt_3$; $AlEt_3$:H_2O , $ZnEt_2/H_2O$ et $ZnEt_2$/MeOH en faisant varier la durée et la température de la réaction de polymérisation ainsi que le rapport dérivé organo métallique/composé hydroxylé.

Les résultats sont réunis dans le tableau II.

On constate que la polymérisation du monomère Et-Et,EOA a lieu même en l'absence de cocatalyseur. Les vitesses de polymérisation sont plus lentes que celles observées pour le méthyl oxiranne. Le solvant, benzène ou toluène, n'exerce apparemment aucune influence sur la réaction de polymérisation. Les rendements sont faibles à la température ambiante. Ils sont un peu plus élevés à 80°C, mais cette élévation de température donne une coloration brune qui apparaît déjà au-dessus de 50°C et provient probablement d'une réaction de dégradation de l'amine. Les échantillons synthétisés sont des produits huileux à forte odeur d'amine qui jaunissent rapidement à l'air. Pour ces raisons, ils sont apparus immédiatement inutilisables pour les études projetées.

Les rendements et les viscosités faibles peuvent s'expliquer par la présence du groupement aminé situé dans la chaîne latérale : IMAI et ses collaborateurs (25) ont signalé que l'addition progressive de pyridine ou d'amines tertiaires allait jusqu'à inhiber complètement la polymérisation de l'oxyde de propylène par le système $AlEt_3/H_2O$; cette inhibition résulte de la formation d'un complexe acide-base de Lewis entre la pyridine ou les amines substituées et le dérivé aluminié. On doit donc admettre que la polymérisation du cycle oxyranne déjà peu réactif par lui-même, est très défavorisée par la complexation préférentielle de l'acide de Lewis sur le doublet de l'azote . Une autre explication pourrait faire intervenir l'acidité du proton tertiaire porté par le cycle oxiranne.

TABLEAU II Polymérisation de la N-N-diéthyl-N-(oxyrannyl-2 méthyl) amine (Et-Et,EOA) (concentration en monomère 2,9 moles. dm^{-3})

lvant	Système amorceur	10^2 [C] / [M] a)	Polymérisation		Rdt (%)	$[\eta]$ b)
			Température (en °C)	Durée		
luène	$AlEt_3$	5	ambiante	140 h.	5	0,01
luène	$AlEt_3$	5	80	140 h.	22	0,02
luène	$AlEt_3/H_2O$ (1 : 0,5)	5	ambiante	140 h.	5	0,015
luène	$AlEt_3/H_2O$ (1 : 0,5)	5	55	140 h.	18	0,015
luène	$AlEt_3/H_2O$ (1 : 0,5)	5	80	140 h.	24	0,018
nzène	$AlEt_3/H_2O$ (1 : 1)	5	ambiante	30 j.	8	0,01
nzène	$AlEt_3/H_2O$ (1 : 1)	5	80	30 j.	25	0,013
nzène	$AlEt_3/H_2O$ (1 : 1,5)	5	ambiante	30 j.	10	0,015
nzène	$AlEt_3/H_2O$ (1 : 1,5)	5	80	30 j.	30	0,014
nzène	$ZnEt_2/H_2O$ (1 : 0,5)	3	ambiante	18 j.	5	0,011
nzène	$ZnEt_2/H_2O$ (1 : 0,95)	3	ambiante	18 j.	10	0,014
nzène	$ZnEt_2$/MeOH (1 : 1,95)	3	55	18 j.	24	0,015

a) $[C] / [M]$ = mol. d'amorceur/mol. de monomère

b) (100 $cm^3 . g^{-1}$) viscosité intrinsèque mesurée dans le benzène à 25°C.

I-4 POLYMERISATION DU N-N-DIETHYL-N-(THIIRANNYL-2 METHYL)AMINE

OU Et-Et, ESA

a) Etude de la réaction de polymérisation

Le monomère a été polymérisé, à température ambiante, soit en masse avec les D tartrates de Cd et de Zn , soit en solution benzènique avec les dérivés organométalliques modifiés. On a fait varier la concentration en amorceur pour le système $ZnEt_2/MeOH$ et la concentration en H_2O pour le système $ZnEt_2/H_2O$.

Les résultats sont présentés dans le tableau III.

A) Ces résultats mettent en évidence plusieurs faits importants :

1) Pour le système $ZnEt_2/MeOH$ (1 : 1,92) une augmentation de la concentration en amorceur accroît le rendement et la viscosité.

2) Pour le système $ZnEt_2/H_2O$, le rendement et la viscosité passent par un maximum pour un rapport voisin de 1, d'une manière similaire à ce qui a déjà été observé pour le méthyl thiiranne (26)

3) La vitesse de polymérisation est beaucoup plus rapide dans le système $ZnEt_2/MeOH$ que dans le système $ZnEt_2/H_2O$, comme dans le cas du méthyl thiiranne (27). De plus, les vitesses de polymérisation de l'Et-Et, ESA comparées à celles du méthyl thiiranne sont beaucoup plus lentes.

4) Les polymérisations par les D tartrates de Zn et de Cd sont encore plus lentes.

TABLEAU III Polymérisation dans le benzène de la N-N-diéthyl-N-(thiirannyl-2 méthyl) amine (Et-Et,ESA) par différents systèmes amorceurs, à température ambiante.

nomère n mole. m^{-3})	système amorceur	$10^2.[C]/[M]$ a)	Polymérisation		$\overline{M}_R$ b)	$[\eta]_i$ ($100cm^3.g^{-1}$)	
			temps (en jours)	Rdt (%)			
2,0	$ZnEt_2$/MeOH (1 : 1,92)	1	3	5	-	0,25	
2,0	$ZnEt_2$/MeOH (1 : 1,92)	3	3	32	-	0,60	
2,0	$ZnEt_2$/MeOH (1 : 1,92)	5	3	45	145	1,01	e)
2,9	$ZnEt_2$/MeOH (1 : 1,18)	4,2	7	79	145	0,62	
2,9	$ZnEt_2/H_2O$ (1 : 0,45)	4,15	27	28,8	-	0,64	
2,9	$ZnEt_2/H_2O$ (1 : 0,97)	4,15	27	59,3	-	0,90	d)
2,9	$ZnEt_2/H_2O$ (1 : 1,48)	4,15	27	37,6	-	0,63	
	$ZnEt_2/H_2O$ (1 : 0,95)	4,8	24	45	145,5	0,95	
masse	D-tartrate de Cd	3,95	45	91	144	0,28	
masse	D-tartrate de Zn	4,03	45	55	144,5	0,60	

a) $[C]$ / $[M]$ = mol. amorceur/ mol. monomère

b) représente la masse du motif moyen de répétition déterminée par titrage potentiométrique du groupe aminé $\overline{M}_R$ théor. = 145

c) viscosité intrinsèque dans le benzène à 25°C

d) $\overline{Mn}$ = 92 000 (déterminée par osmométrie dans le toluène)

e) $(C_{17}H_{15}N\,S)_n$ = (145)

calc.	C	57,93	H	10,34	N	9,65
trouvé	C	58,56	H	9,82	N	9,56

Tous ces polymères sont collants, élastiques, incolores, d'odeur désagréable et ont des viscosités intrinsèques comprises entre 0,25 et 1,01 (100 cm3 g^{-1}) dans le benzène. Une détermination de la masse moyenne par osmométrie (faite sur un échantillon de $[\eta]_i$ = 0,90 (100 cm3.g^{-1}) a donné une masse $\overline{Mn}$ de l'ordre de 92000.

B) A titre de comparaison avec les résultats de IMAI et Coll.(25), nous avons essayé de polymériser le méthyl thiiranne en présence d'une quantité équimoléculaire de triéthylamine (TEA) donneur d'électrons ; le mélange pouvant être considéré comme un modèle du monomère bifonctionnel Et-Et,ESA. Comme le montre le tableau IV, la vitesse de polymérisation et la cristallinité du méthyl thiiranne ne sont que peu affectées par la présence d'une quantité relativement importante de cette amine (comparée à la concentration en amorceur) contrairement à ce qui a été observé pour le méthyl oxiranne (28).

Ceci est en accord avec le fait que Et-Et,ESA polymérise plus facilement que le dérivé oxiranne correspondant, certainement en raison de la plus grande réactivité du cycle soufré, ou de la plus faible acidité du proton tertiaire ou peut-être des deux à la fois.

b) Caractérisation des polymères :

- Solvants

Les polyamines ont une gamme de solvants assez restreinte. Elles sont solubles dans le dioxanne, le THF, l'éther diéthylique, l'acétone, les solvants aromatiques (benzène et toluène) les solvants chlorés (dichloro-1,2 éthane, chloroforme, moins solubles dans CCl_4) et les acides.

Elles sont insolubles dans les alcools, les solvants dissociants (DMF, acétonitrile, DMSO, nitrométhane, sulfolane) dans l'eau à pH neutre et en milieu alcalin.

- Conservation des polymères

Nous avons remarqué que ces polymères sont thermiquement instables sous la forme amine libre. A une température supérieure à 50°C, il se produit une dépolymérisation qui s'accompagne d'une forte odeur soufrée.

TABLEAU IV : Comparaison entre la polymérisation du méthyl thiiranne (MT) avec ou sans triéthylamine (TEA) et de la N-N-diéthyl-N-(thiirannyl-2 méthyl) amine (Et-Et,ESA) pour le système amorceur $ZnEt_2/H_2O$ (1 : 1)

Monomère	Solvant	Monomère (mol. dm^{-3})	$10^2 \frac{[C]}{[M]}$	Polymérisation durée	Rdt(%)	$[\eta]_i$ d) (100cm3 g^{-1})	Nature du Polymère
MT	Toluène	1,5	2,9	12 h.	85%	4,4	très cristallin f)
MT/TEA = 1 : 1 b)	Toluène	1,9	8,0 c)	15 h.	85%	4,3	cristallin f)
Et-Et,ESA	Benzène	2,9	4,15	27 j.	59%	0,9	instable(sous forme amine)

a) La polymérisation est réalisée à température ambiante, l'amorceur est préparé "in situ" par réaction à température ambiante, pendant 2 h.

b) Méthyl thiiranne (MT) et triéthyl amine (TEA) ajoutés suivant le rapport molaire 1 : 1 après la préparation " in situ " du catalyseur.

c) calculé d'après la concentration en M.T.

d) dans le benzène à 25°C

e) $[C] / [M]$ = mol. amorceur /mol. monomère

f) déterminé par ATD

Ces polyamines s'oxydent rapidement à l'air en prenant une coloration jaune-brunâtre ce qui peut s'expliquer par des réactions d'oxydation et de dégradation des amines.

Pour éviter ces inconvénients, une méthode fondée sur la quaternarisation de la fonction amine a été mise au point. On transforme les polyamines libres, en solution dans le benzène ou l'éther sulfurique, en polychlorhydrates d'amine (Poly Et-Et,ESA,HCl) par action de HCl gazeux et sec. Elles prennent alors l'aspect d'une poudre blanche, stable jusqu'à 200°C, que l'on peut conserver sans décomposition ni dépolymérisation, en atmosphère sèche pendant plusieurs mois.

Cette méthode de conservation qui relève de la fixation de composés minéraux sur le doublet libre de l'azote s'est révélée généralisable à toutes les polyamines instables.

- Spectres IR

Les spectres d'absorption IR ont été tracés sur des films préparés par évaporation de solutions benzèniques de polyamines.

- Ils sont indépendants du système d'amorçage (fig. 1).

La comparaison des bandes du polythiiranne aminé avec celles du monomère Et-Et,ESA correspondant permet d'identifier la plupart d'entre elles. Le détail des bandes de la polyamine est donné dans le tableau V.

On trouve en particulier les bandes d'absorption du groupement aminé latéral : $-N\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}$

La faible intensité des vibrations respectives des groupes thioéthers permet difficilement leur identification.

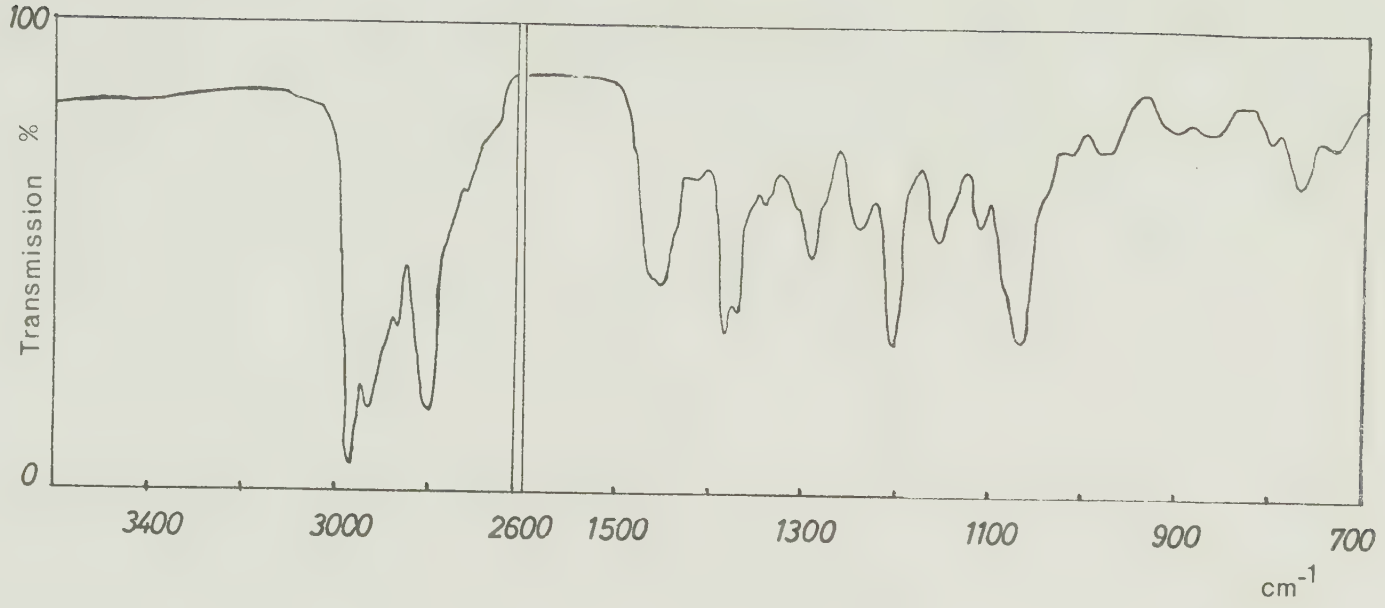


figure I : Spectres I.R. des poly [thio (N-N-diéthyl aminométhyl)-I éthylène] polymérisés par les systèmes d'amorçages suivants : $ZnEt_2$-H_2O (I:I) ; $ZnEt_2$-MeOH (I:2) ; D-tartrates de Cadmium et de Zinc

TABLEAU V - Identification des bandes IR du poly Et-Et,ESA

Poly Et-Et,ESA cm^{-1}	Identification
2850 - 3000	$-CH_2$ vibration de valence $-CH_3$
2800	$-CH_2$ $-CH_2$ > N-CH_2 vibration de valence des groupes proches de l'azote
1450	CH_3 $-CH_2$ déformation asymétrique
1360-1390	$-CH_3$ déformation symétrique
région comprise entre 1000 et 1300	région très difficile à identifier car elle contient les vibrations des groupes $-CH_2-S$, $-CH-S-$, $-C-N$ $C-C$ et $C-C_6$
725 770 800	$-CH_2-$ Torsion des -H autour du carbone

- Spectres RMN

La fig. (2) donne l'allure des spectres de RMN des polyamines en solution dans le benzène deutéré, pour les systèmes d'amorçage $ZnEt_2/H_2O$ (1 : 1) et $ZnEt_2/MeOH$ (1 : 2).

Les deux spectres sont semblables et révèlent la présence :

- de deux systèmes de bandes appartenant au groupe aminé latéral.

  - un triplet pour δ = 1,05 ppm, du groupe $-CH_3$
  - un quadruplet pour δ = 2,5 ppm environ, du groupe $-CH_2$

- de trois bandes qui appartiennent aux -CH et $-CH_2$ de la chaîne macromoléculaire

  - deux petites bandes masquées par le quadruplet pour δ = 2,75 ppm
  - la troisième fine pour δ = 3,15 ppm.

On ne remarque pas dans les polyamines, la structure fine qui est présente dans les poly méthyl thiirannes deutérés (29) et les poly tertio-butyl thiirannes (19) cristallins. Cette structure fine en forme de quadruplet, est attribuée au groupe méthylène de la chaîne principale stéréosensible. On peut donc admettre que ces polyamines sont peu stéréorégulières.

- Dosage potentiométrique

Le polymère sous forme aminée contient une fonction basique qu'on peut doser en potentiométrie par HCl. Pratiquement, ce titrage n'est pas réalisable directement car la polyamine est insoluble en milieu aqueux. On opère en retour, en dosant la fonction chlorhydrate par un réactif basique (KOH). Le polychlorhydrate d'amine est soluble dans l'eau mais précipite en libérant l'amine dès qu'on ajoute la potasse.

Pour éviter cela, on effectue la neutralisation en milieu KCl 0,05 M-dioxanne (à 50%). La présence de dioxanne, solvant de la polyamine tertiaire, empêche la précipitation par formation d'une solution colloïdale favorable aux échanges ioniques.

Le saut de potentiel observé en fin de neutralisation (au degré de neutralisation théorique α = 1) permet de calculer la masse moyenne du motif monomère $\overline{M}_n$. Le saut correspond exactement à la valeur théorique d'une fonction amine par motif thioéther.

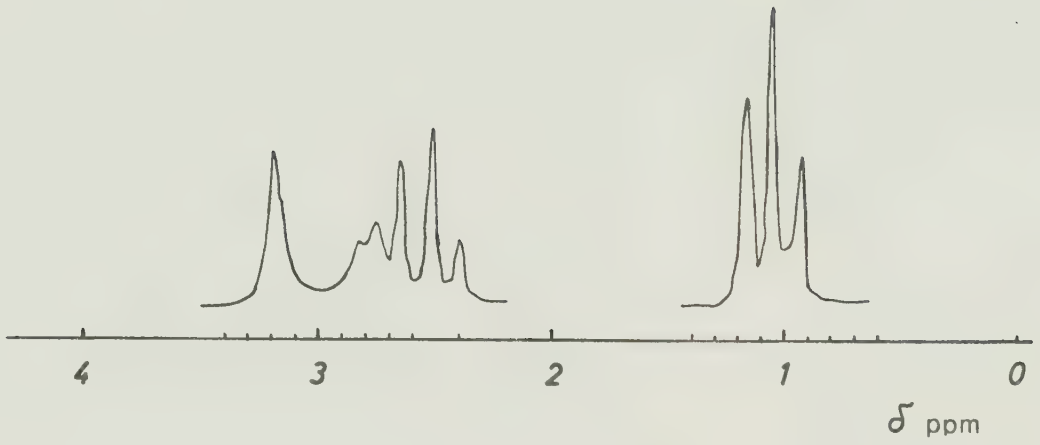


figure 2 : Spectres R.M.N. des poly[thio (N-N-diéthyl aminométhyl)-I éthylène] polymérisés par les systèmes d'amorçages suivants :
$ZnEt_2$-H_2O (I:I); $ZnEt_2$-MeOH (I:2)

Le dosage potentiométrique de la fonction ionisable équivaut à une détermination de la composition chimique du polymère ; on évite ainsi les résultats très approximatifs obtenus par analyse des constituants C, H, N et S.

- Spectres U.V.

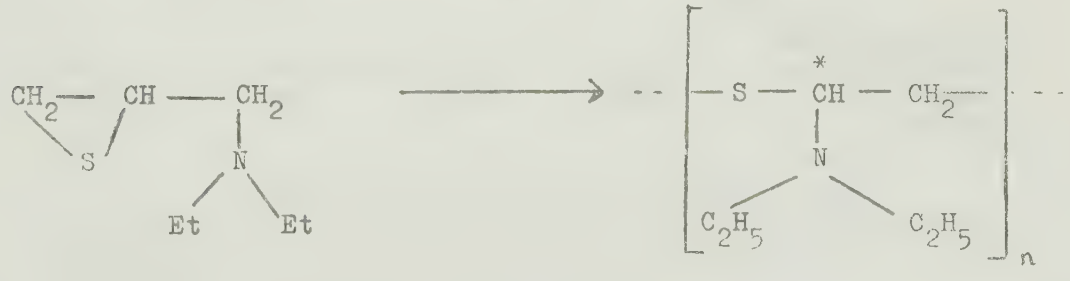
Les différents spectres U.V. des polychlorhydrates d'Et-Et,ESA dans l'eau pour différents systèmes amorceurs, sont représentés dans la fig. (3). Tous ces polymères ont des spectres U.V. semblables, les légères différences observées sur l'épaulement situé vers 225-230 nm ne constituent pas à notre avis la trace d'une quelconque influence de l'amorceur. Il peuvent en effet résulter plus simplement d'un effet d'absorption résiduelle souvent présent pour les polymères et que l'on peut apercevoir sur la fig. (3) aux longueurs d'onde les plus élevées.

c) Conclusions

Le dérivé Et-Et, ESA apparaît comme un monomère approprié pour synthétiser des polyamines de masses élevées à partir des amorceurs organo-métalliques modifiés ($Zn\ Et_2/MeOH$ et $Zn\ Et_2/H_2O$).

La polymérisation présente des analogies avec celle des thiiranes monoalkylés mais d'après les spectres IR, UV, RMN tous semblables quel que soit le système d'amorçage, nous n'avons relevé aucune preuve de stéréorégularité pour les poly [thio (N-N-dialkyl aminométhyl)-1 éthylène].

L'ensemble des résultats analytiques concordent avec une structure chimique du type poly thioéther aminé selon la réaction :



La transformation des polyamines instables en polychlorhydrates permet la conservation avec une bonne stabilité à la chaleur et à l'oxydation.

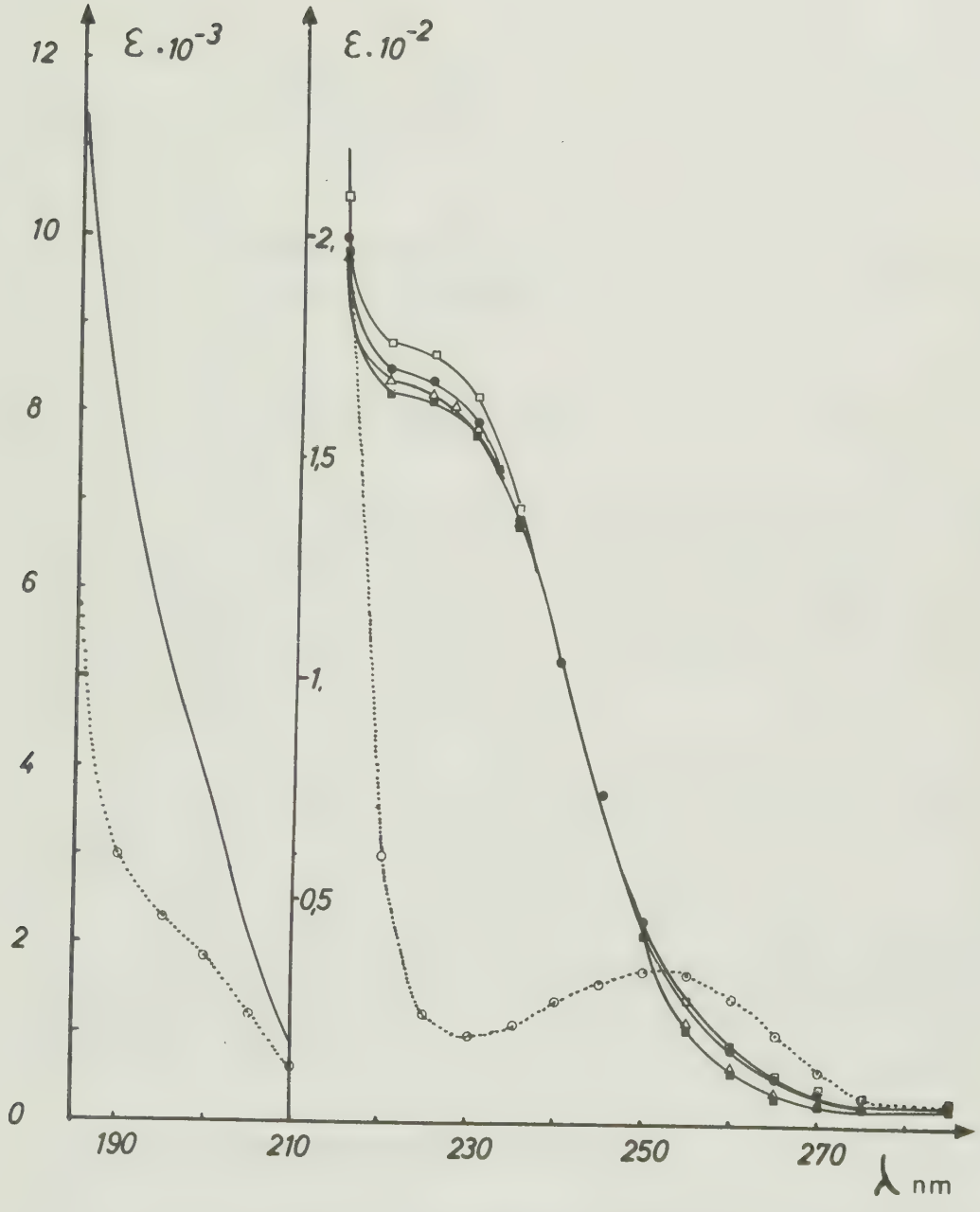


figure 3 : Spectres U.V. des chlorhydrates de poly[thio (N-N-diéthyl aminométhyl)-I éthylène] dans l'eau pour différents systèmes d'amorçages

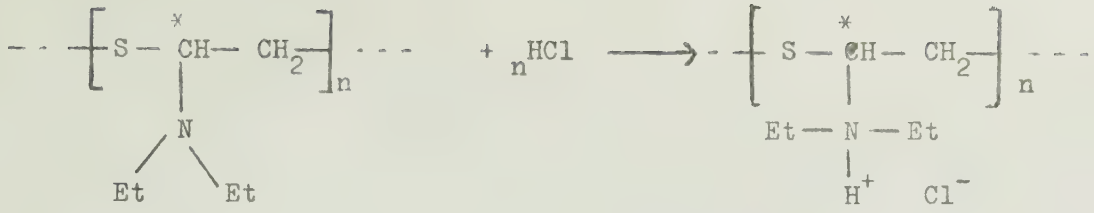
$ZnEt_2$-H_2O ■——■

D-tartrates de Cd □——□

monomère,HCl o·····o

$ZnEt_2$-MeOH △——△

D-tartrates de Zn ●——●



Les éléments de base pour la synthèse de polyamines portant des centres chiraux se trouvent donc réunis.

I - 5 POLYMERISATION DES N-R^1 - N-R^2 - N-(THIIRANNYL-2 METHYL) AMINES PAR LE SYSTEME $ZnEt_2/H_2O$

a) Réaction de polymérisation

Dans un souci de standardisation des résultats, le système $ZnEt_2/H_2O$ (1 : 0,98) a été choisi pour la polymérisation des thiirannes aminés suivants : Me-^{s}Bu, ESA, Et-^{s}Bu,ESA et Me-Phenet,ESA. Les résultats sont réunis dans le tableau VI. Les polymérisations ont été réalisées dans le benzène à température ambiante.

Comme pour l'Et-Et,ESA, le système $ZnEt_2/H_2O$ donne des polymères de masses élevées, les viscosités intrinsèques dans le benzène sont comprises entre 0,8 et 1,0 (100 cm3 g^{-1}).

Pour les substituants aliphatiques, le rendement semble augmenter avec l'encombrement stérique du groupement latéral. Le faible rendement obtenu pour le Me-Phenet , ESA est probablement dû à la présence du substituant aromatique.

b) Caractérisation des polymères

Les dosages potentiométriques des différents polychlorhydrates dans le milieu KCl 0,05 M-dioxanne (à 50%) permettent d'obtenir les masses moyennes du motif $\bar{M}_R$ des monomères. Leurs valeurs sont données dans le tableau VI. Ces masses moyennes correspondent aux valeurs théoriques calculées à partir du motif principal de la chaîne.

TABLEAU VI - Polymérisation du N-(sec-butyl)-N-méthyl- N-(thiirannyl-2 méthyl) amine (Me-sBu,ESA), N-(sec butyl)-N-méthyl- N-(thiirannyl-2 méthyl) amine (Et-sBu,ESA) et N-méthyl-N-(phényl-1 éthyl)-N-(thiirannyl-2, méthyl) amine (Me-Phenet,ESA) par le système $ZnEt_2/H_2O$ (1 : 0,98) dans le benzène à température ambiante.

Monomère	Monom. (en mole. dm^{-3})	$10^2 \cdot \frac{[C]}{[M]}$	Polymérisation		$\overline{M}_R$ a)		$[\eta]_i$ b)
			durée (jours)	Rdt(%)	exp.	cal.	
Me-sBu,ESA	2,6	3,96	20	56	159,5	159	0,8
Et-sBu,ESA	2,46	4,05	20	93,7	172,5	173	1,0
Me-Phenet,ESA	2,3	4,48	20	9,6	208	207	0,89

a) masse du motif moyen de répétition déterminée par dosage potentiométrique

b) viscosité intrinsèque dans le benzène à 25°C (100 $cm^3 . g^{-1}$)

c) $[C] / [M]$ = mol amorceur/mol. monom.

La fig. (4) représente les spectres IR des trois polyamines synthétisées.

Sur ces trois spectres, on retrouve surtout les bandes d'absorption caractéristiques du groupement aminé latéral. On peut identifier les bandes suivantes :

- 2850-3000 cm^{-1} : vibration de valence des groupes - CH_3 - CH_2
- 2800-2810 cm^{-1} : vibration de valence des groupes - CH_2 adjacents à l'azote
- 1450-1470 cm^{-1} : vibration de déformation asymétrique des groupes $-CH_3$ et - CH_2
- 1350-1380 cm^{-1} : vibration de déformation symétrique $-CH_3$
- 700-800 cm^{-1} : vibration de torsion des groupes $-CH_2$

Le spectre du poly Me-Phenet, ESA présente en plus les bandes caractéristiques du substituant aromatique du groupe aminé.

- 3020 - 3090 cm^{-1} : vibration de valence des C-H du groupe phénylé.
- 1600 - 1580 cm^{-1} : doublet de vibration de valence du noyau aromatique
- 1490 cm^{-1} : vibration de valence correspondant à la substitution en para du noyau
- 1000 - 1030cm^{-1} : bandes correspondant aux vibrations de torsion des H dans le plan du noyau.
- 751 cm^{-1} : vibration de torsion en dehors du plan des H du noyau aromatique.

Les spectres d'absorption U.V. des chlorhydrates des différents polyamines dans l'eau, sont représentés dans la fig. 5. Les polymères aliphatiques ont des spectres similaires. La seule différence est, pour la bande d'absorption λ max = 225 nm, l'augmentation du coefficient d'extinction molaire dès que les substituants R^1 et R^2 deviennent plus volumineux. Le poly (Me-Phenet, ESA, HCl) montre une bande typique entre 250 et 270 nm due à la transition ^1L_b du chromophone aromatique selon PLATT (30)

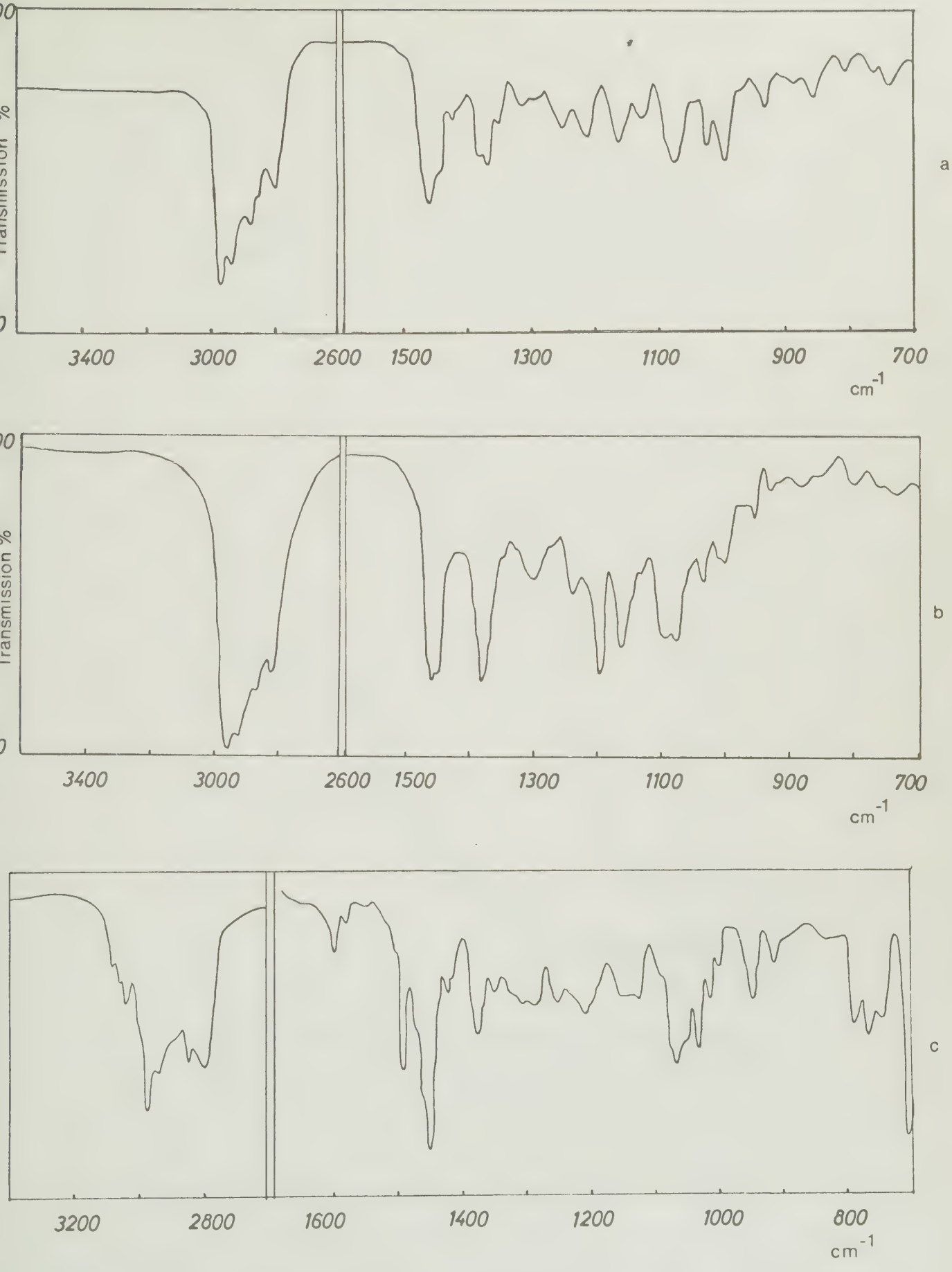


Figure 4 : Spectres I.R. des poly [thio(N-R^1-N-R^2 aminométhyl)-1 éthylène] polymérisés par le système $ZnEt_2$-H_2O (1/1)
a) poly Me-sBu,E.S.A. b) poly Et-sBu,E.S.A. c) poly Me-Phenet,E.S.A.

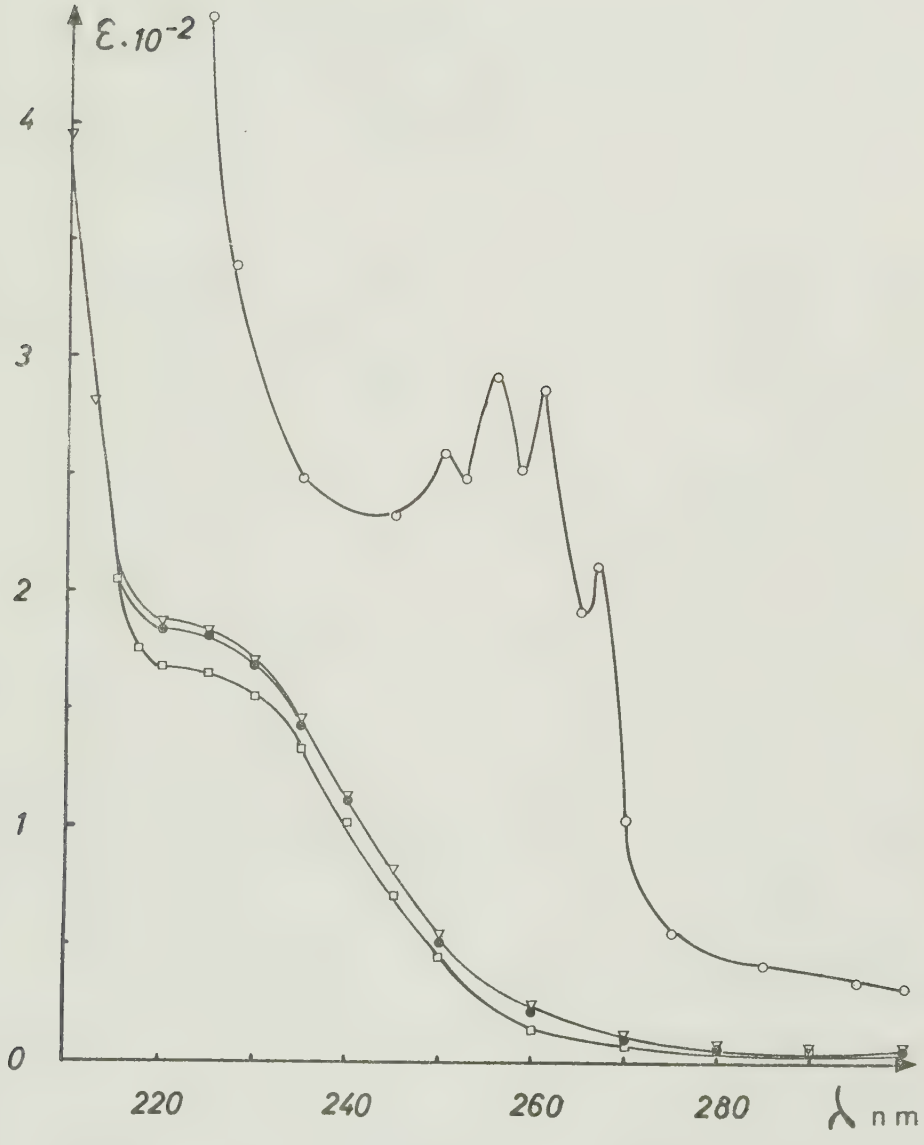


figure 5 : Spectres U.V. des chlorhydrates de poly[thio (N-R^1-N-R^2 aminométhyl)-1 éthylène] dans l'eau (amorceur : $ZnEt_2$-H_2O (1:1))

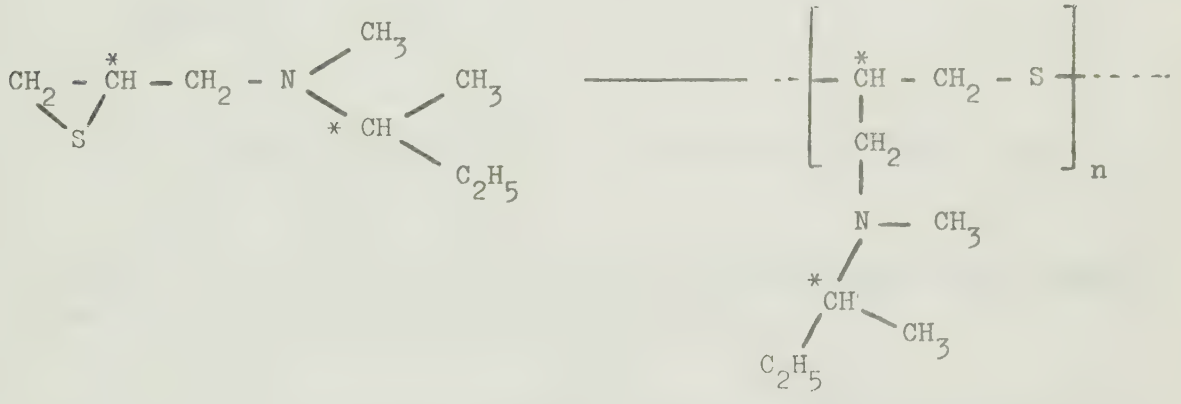
poly Et-Et,E.S.A. □——□ poly Me-sBu,E.S.A. ●——●

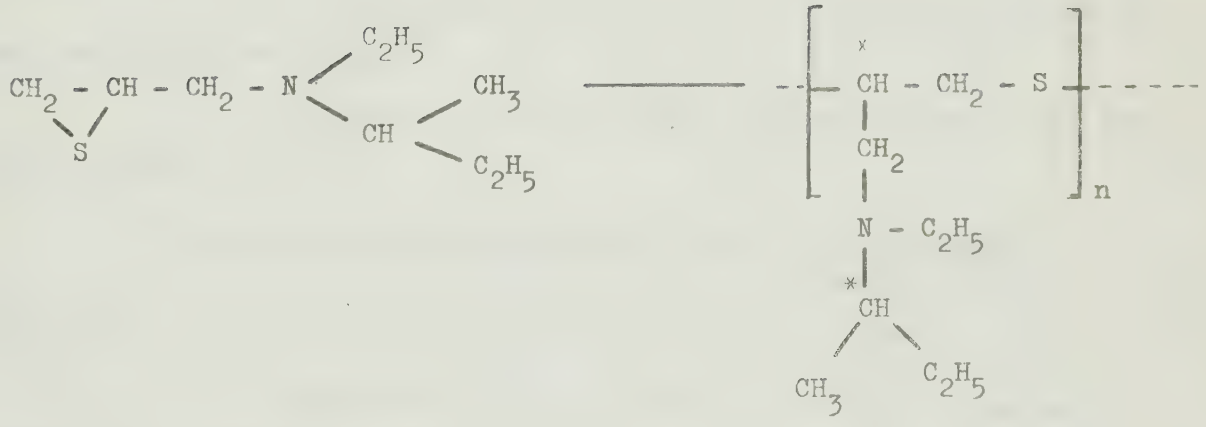
poly Et-sBu,E.S.A. ▽——▽ poly Me-Phenet,E.S.A. ○——○

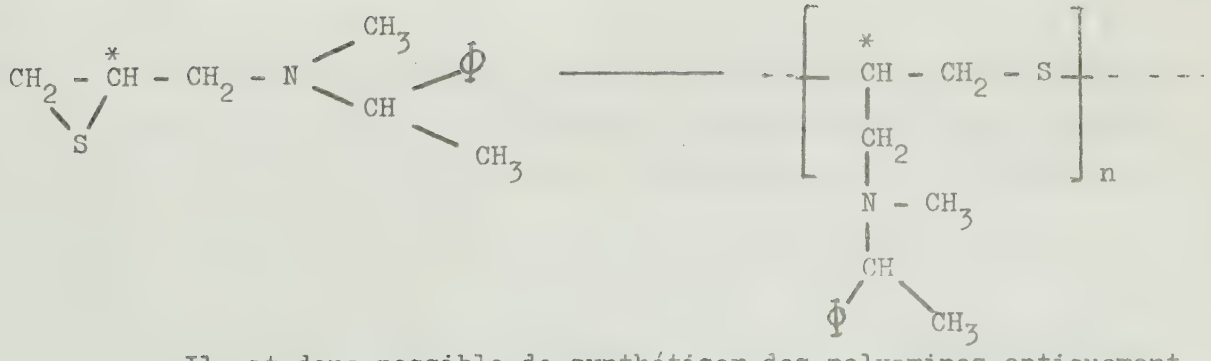
c) Conclusions

D'une manière similaire à l'Et-Et,ESA, composé le plus simple de la série, les aminométhyl thiiranes dérivés d'amines secondaires racémiques donnent aussi des polymères de hauts poids moléculaires avec le système $ZnEt_2/H_2O$ (1 : 1).

Les résultats d'analyse montrent que la structure des polyamines tertiaires obtenues correspond à un enchainement de type poly thio éthylène avec chaîne latérale de type N-R^1-N-R^2 aminométhyle, conformément au schéma de polymérisation des thiiranes :







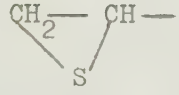
Il est donc possible de synthétiser des polyamines optiquement actives à centre chiral dans la chaîne latérale par ce procédé.

C H A P I T R E II

POLYAMINES OPTIQUEMENT ACTIVES DU TYPE POLY

[THIO (N-N-DIALKYL AMINOMETHYL)-1 ETHYLENE]

II-1 INTRODUCTION

Les monomères  présentent à la fois un cycle

thiiranne et un substituant sur ce cycle ; ils fournissent trois possibilités pour l'obtention de polymères optiquement actifs :

- par l'intermédiaire du centre chiral placé sur la chaîne principale avec un substituant R achiral.

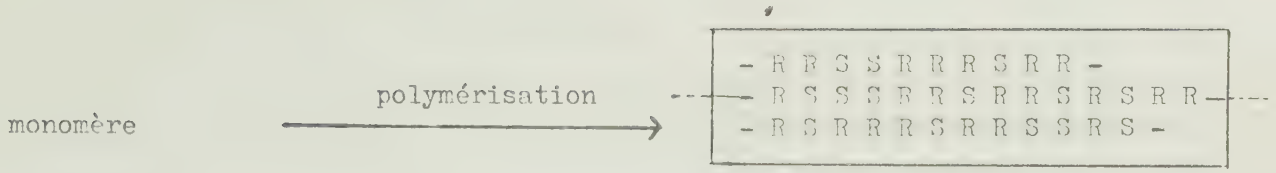
1) Polymérisation stéréoélective du monomère racémique par des amorceurs asymétriques,

2) Polymérisation des antipodes optiques dédoublés par des amorceurs usuels.

- par un centre chiral introduit dans la chaîne latérale au moyen des substituants R^1 ou R^2 du groupement aminé.

3) Polymérisation de thiirannes aminés dérivés d'amines secondaires optiquement actives.

La première possibilité met en jeu un monomère racémique et consiste en une polymérisation par un amorceur asymétrique qui choisit préférentiellement l'un des énantiomères pour l'incorporer dans la chaîne polymère, comme le montre le schéma :



+ antipode optique enrichi en monomère défavorisé à la polymérisation

$[R] = [S]$ $\qquad\qquad$ $[S] < [R]$

Ce type de polymérisation a été appelé "stéréoélective" par PINO (31) pour mettre en évidence l'élection de l'un des énantiomères.

Dans le domaine des ouvertures de cycles, TSURUTA et ses collaborateurs (32) ont étudié le cas du méthyl oxiranne. Les rendements optiques obtenus avec ces composés sont peu élevés et la réaction entre l'amorceur chiral utilisé et l'énantiomère élu ne semble pas suivre une règle générale.

SPASSKY et SIGWALT (33) ont montré que dans le cas du méthyl thiiranne, on peut obtenir des stéréoélections beaucoup plus importantes que dans le cas du méthyl oxyranne. Le système d'amorçage le plus efficace semble résulter de la réaction entre le diéthylzinc et les glycols substitués asymétriques (27).

Pour le méthyl thiiranne ayant une distribution d'énantiomères R/S = 50/50, le ter-butyléthylène glycol* par exemple, conduit à un polymère ayant une distribution dans la chaîne R/S = 80/20. Le monomère qui n'a pas réagi pendant la polymérisation se trouve alors enrichi d'autant en l'autre inverse optique.

Dans tous les cas étudiés,la configuration absolue des unités monomères incorporés préférentiellement dans la chaîne du polymère correspond à celle de l'α glycol utilisé dans l'amorceur. Il y a bien eu choix préférentiel de l'antipode optique correspondant.

* diméthyl-3 butanediol-1,2 (nomenclature officielle)

La deuxième possibilité pour préparer des polymères optiquement actifs est d'utiliser des énantiomères R ou S optiquement purs ou enrichis et de les polymériser par des amorceurs usuels agissant avec rétention ou inversion de configuration mais sans racémisation. Cette méthode a surtout été employée pour obtenir des informations sur le mécanisme d'ouverture du cycle.

Ainsi, un énantiomère polymérisé par un amorceur typiquement anionique qui ouvre le cycle thiiranne de façon exclusive suivant la liaison carbone primaire - S transmettra sa chiralité à la chaîne macromoléculaire.

Les polymères obtenus à partir des systèmes anioniques ont les pouvoirs rotatoires les plus élevés. Par contre, ceux préparés par voie cationique ont une activité plus faible, ce qui confirme la présence d'une attaque simultanée sur les carbones primaires et secondaires, produisant dans ce dernier cas une inversion de configuration ou une racémisation.(35-36)

La dernière possibilité est d'introduire l'activité optique par l'intermédiaire d'un carbone asymétrique situé dans le groupement latéral.

Pour la synthèse de polyamines optiquement actives dérivées des aminothiiranes précédents, les trois possibilités ont été utilisées.

Pour la polyamine à carbone asymétrique sur la chaîne principale, notre choix s'est porté sur la polymérisation de la N-N-diéthyl-N-(thiirannyl-2 méthyl) amine ou (Et-Et,ESA).

Pour les polymères à centre chiral sur la chaîne latérale, nous avons choisi de polymériser les deux thiiranes aminés optiquement actifs suivant :

- la (+) N -(sec-butyl)-N-méthyl-N-(thiirannyl-2 méthyl) amine ou (Me-sBu,ESA)
- la (-) N-méthyl-N-(phényl éthyl-1) N-(thiirannyl-2 méthyl) amine ou (Me-Phenet,ESA).

par les systèmes amorceurs $ZnEt_2/H_2O$ (1 : 1) et $ZnEt_2$/MeOH (1 : 2)

Le signe (-) ou (+) indique le signe du pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_D^{25}$ de l'amine (liq.pur) de départ.

Une partie de ce chapitre a déjà fait l'objet d'une publication (37).

II-2 POLYAMINES DU TYPE POLY [THIO (N-N-DIETHYL AMINOMETHYL)-1 ETHYLENE] RENDUES OPTIQUEMENT ACTIVES PAR LE CARBONE CHIRAL SITUE SUR LE CYCLE THIIRANNE.

a) Polymérisation stéréoélective :

Nous avons choisi le système d'amorçage résultant de la réaction du diéthyl zinc sur le R (-) ter-butyléthylène glycol qui s'est révélé le plus stéréoélectif.

Plusieurs essais ont été réalisés en collaboration avec N. SPASSKY (Maitre de recherches CNRS - Laboratoire de chimie macromoléculaire - PARIS VI).

On donnera seulement les résultats concernant deux expériences ne diffèrant que par la préparation du système amorceur. (Tableau VII)

Dans l'une, on ajoute successivement le toluène, le glycol optiquement actif et le diéthylzinc. L'amorceur est généré "in situ". Après deux heures de réaction à température ambiante, on introduit le monomère dans le mélange réactionnel.

Dans l'autre, le système amorceur est préparé à 80°C et séché sous vide poussé. On ajoute le toluène puis le monomère.

Les échantillons sont polymérisés à température ambiante.

Habituellement, pour éliminer l'amorceur, après distillation du monomère n'ayant pas réagi, on dissout le résidu réactionnel dans du benzène et on précipite le polymère par du méthanol. A ce stade, nous avons

constaté, d'une manière inattendue, l'existence de deux fractions :

- la première précipite immédiatement pour une faible teneur en méthanol et possède une viscosité élevée (fraction a)
- la seconde précipite par addition d'une quantité plus importante de non solvant. La viscosité est plus faible (fraction b)

Les fractions (a) qui ont d'une part, la viscosité et le pouvoir rotatoire les plus élevés et d'autre part, des spectres IR, RMN et UV identiques aux polymères obtenus par les systèmes non stéréoélectifs ont été retenues pour le reste des études.

La présence de fractions (b) s'explique mal dans l'état actuel des connaissances sur le monomère et les polymères stéréoélus. La littérature concernant ce domaine ne mentionne apparemment pas de phénomère semblable. On peut penser qu'il s'agit d'un effet de structure de la chaîne principale (stéréorégularités différentes), toutefois, on ne peut éliminer la possibilité d'une réaction chimique (présence de cycles ou d'ammonium quaternaire etc...) au vu des quelques résultats obtenus.

Les résultats concernant les fractions (a) sont réunis dans le tableau VII.

On constate que :

1) la polymérisation est plus rapide, le rendement en polymère plus important dans le premier essai que dans le second. Ceci peut provenir de la concentration en amorceur plus élevée donc d'une concentration en centres actifs plus importante.

Comparativement, les vitesses de polymérisation sont plus lentes que celles du méthyl thiiranne faites dans les mêmes conditions ; elles demeurent, cependant, comparables à celles du monomère racémique Et-Et,ESA polymérisé par le système $ZnEt_2$/MeOH (1 : 2)

2) Il y a bien eu stéréoélection. Partant de monomère racémique, on obtient une polyamine lévogyre dans le benzène. Une étude plus approfondie de la réaction de stéréoélection serait nécessaire pour évaluer les

(fraction insoluble).

Monomère [ ] mole. dm^{-3} Abréviation	Amorceur 10^2 [C] / [M] (a)	Durée	Polymère (fraction a)					Monomère restant		
			Rdt (%)	$[\eta]$ (b)	$\overline{M}_r$ (c) calculé=145	$[\alpha]_D^{25}$ polyamine (d)	$[\alpha]_D^{25}$ HCl, polyamine (e)	Amine α_{fu} (f)	HCl, amine fus (°C)	HCl, amine $[\alpha]_D^{25}$ (g)
(-) TAZ.TBG 3 1,7	8,1 % Et_2Zn / TBG 1 : 1,2 (i)	61,5h	15 %	0,88	144	- 11° 9 C = 1,05 %	+ 29° 3 C = 0,940%	-0°220	148-149	- 4° 9 c=1,84%
(-)TAZ.TBG 6 1,8	4,3% Et_2Zn / TBG 1 : 1,2 (j)	10 j.	24 %	1,32	144,5	- 26° 8 C = 1,19 %	+ 49° 8 C = 0,401%	-0°390	148-149	-6 ° 8 C=0,88% (h) - 9° 5 C=1,05%

a) [C] / [M] = mol. amorceur/mol. monomère

b) viscosité intrinsèque dans le benzène à 25°C (100 cm^3. g^{-1})

c) masse du motif de répétition déterminée par titrage potentiométrique

d) $[\alpha]_D^{25}$ de la polyamine en solution dans le benzène

e) $[\alpha]_D^{25}$ du chlorhydrate de polyamine dans l'eau

f) pouvoirs rotatoires α des solutions benzèniques des monomères restants

g) $[\alpha]_D^{25}$ du chlorhydrate d'amine en solution dans l'EtOH à 95%

h) $[\alpha]_D^{25}$ du chlorhydrate d'amine dans l'eau

i) l'amorceur est préparé en solution à Temp. ambiante

(épaisseur de la cuve l = 0,05 dm)

j) l'amorceur est préparé à 80°C puis séché

rendements optiques dans les échantillons polymérisés et déterminer la configuration des unités monomères incorporés préférentiellement dans la chaîne du polymère.

3) le signe des rotations optiques du monomère restant, est négatif pour les deux essais.

Le R (-) ter-butyléthylène glycol incorpore préférentiellement l'antipode dextrogyre de l' Et-Et, ESA dans la macromolécule.

4) le signe des rotations optiques des polymères synthétisés, négatif sous forme amine devient positif après la transformation de la polyamine en polychlorhydrate d'amine. Ce point fera l'objet d'une étude plus détaillée dans le chapitre IV.

b) Polymérisation d'un des énantiomères :

On pourrait obtenir l' Et-Et, ESA optiquement active par :

- synthèse :

- réaction de la diéthylamine sur l'épichlorhydrine optiquement active.

Toutefois, la nature de la réaction qui passe par l'intermédiaire d'une chlorhydrine (voir chap. I) peut présenter l'inconvénient d'une racémisation importante dès ce niveau.

- dédoublement par cristallisations fractionnées de diastéréoisomères.

L'acide D tartrique n'a pas donné de résultat satisfaisant, les deux énantiomères ont des solubilités très voisines dans l'eau et dans le mélange eau-éthanol (à 50%)

- comme mentionné récemment pour le méthyl thiiranne (34), la polymérisation stéréoélective de l' Et-Et,ESA a fourni une bonne méthode de dédoublement des antipodes optiques en laissant un monomère non polymérisé enrichi en l'une des formes configurationnelles.

Par accumulation de petites quantités de monomère non polymérisé, nous avons pu obtenir un échantillon de (-) Et-Et,ESA partiellement enrichi. Ce monomère, de pureté optique certainement faible, a été polymérisé dans le toluène par le système $ZnEt_2$/MeOH à la température ambiante.

Les résultats concernant cette polymérisation sont donnés dans le tableau VIII.

c) Caractérisation des polymères :

. Les dosages potentiométriques par KOH effectués sur les polychlorhydrates en milieu KCl 0,05 M/dioxanne (à 50%) montrent que le saut de potentiel correspond à la masse moyenne calculée à partir du motif principal de la chaîne.

. Nous avons tracé les spectres IR, RMN et UV des poly Et-Et,ESA optiquement actives obtenues par polymérisations stéréoélective du racémique (fraction a) et par polymérisation de l'antipode optique. Tous les spectres sont analogues à ceux des polymères dérivés du monomère racémique correspondant (chap. I fig. 1,2 et 3).

- Spectres de RMN :

Par analogie avec les travaux de KATRITZKY sur les polyacides méthacryliques (38) atactiques et stéréoréguliers, nous avons essayé de dédoubler sur les spectres de RMN les pics correspondants aux différents méthylène $-CH_2$ présents dans le motif monomère. La complexation du groupement aminé latéral par le tris DPVM-Europium [tris (dipivalométhanato)-europium] dans le benzène deutéré doit théoriquement déplacer les pics des groupes $-CH_2$ portés par la chaine latérale. L'observation des protons des groupes $-CH_2$ et $\geq CH$ de la chaîne principale en serait facilitée.

On a opéré de la façon suivante :

- A un échantillon de polyamine optiquement active dissoute dans du benzène deutéré, on ajoute un gros excès de tris DPVM-europium (deux à trois fois) la quantité stoechiomètrique de polymère). Après trois jours de réaction à température ordinaire, le mélange est analysé par RMN.

amine par $ZnEt_2/MeOH$ (1 : 1,95) à température ordinaire . (solvant : toluène)

Monomère		amorceur (a)	durée	Polymère				
[M] mole.dm^{-3} Abréviation	$[\alpha]_D^{25}$	10^2 [C]/[M]	(jours)	$\overline{M}_r$ calc.=145	Rdt (%) (e)	$[\eta]$ (b)	$[\alpha]_{25}^{D}$ Polyamine (c)	$[\alpha]_{25}^{D}$ HCl, polyamine (d)
TAZ.Me 5	liq. pur - 3°6	5,5	3	145	32	0,52	+ 7°78 c=0,96%	-15,°5 c=1,0%

a) [C]/[M] = mol. amorceur/mol. monomère

b) viscosité intrinsèque dans le benzène à 25°C (100 cm^3.g^{-1})

c) Pouvoir rotatoire spécifique de la polyamine en solution dans le benzène

d) Pouvoir rotatoire spécifique du polychlorhydrate dissout dans l'eau

e) masse du motif moyen de répétition déterminée par dosage potentiométrique.

- Dans un essai préparé comme précédemment, on chauffe le milieu, à une température voisine de 40-45°C pour faciliter la complexation. Une température supérieure dégrade le composé à base d'europium.

Les deux spectres de RMN sont identiques aux autres échantillons ne contenant pas de composé complexant. Le tris DPVE-Europium ne s'est pas complexé sur la polyamine ; une des explications peut être donnée par les substituants très volumineux portés par ce composé.

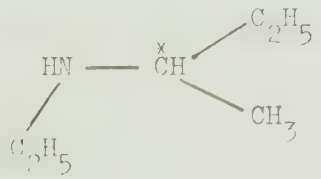
II-3 POLYAMINES DU TYPE POLY [THIO-(N-R^1-N METHYL AMINOMETHYL)-1 ETHYLENE] RENDUES OPTIQUEMENT ACTIVES PAR LE SUBSTITUANT CHIRAL DES CHAINES LATERALES

a) Synthèse des monomères :

La synthèse des monomères N-(sec-butyl)-N-méthyl-N-(thiirannyl-2 méthyl) amine (Me-sBu,ESA) et N-méthyl-N-(phényl-1 éthyl)-N-(thiirannyl-2, méthyl) amine (Me-Phenet,ESA) optiquement actifs a été réalisée en plusieurs étapes à partir de la méthyl-1 propylamine (I) et de la phényl-1 éthylamine (II) dédoublées en inverses optiques par l'acide D-tartrique en milieu aqueux (39-40). Le dédoublement de la méthyl-1 propylamine est facilité par l'addition de 5% d'acide acétique qui favorisent la précipitation du sel diastéréoisomère le moins soluble.

Par méthylation au sulfate de méthyle des benzaldimines des isomères S (I) et S (II), on a préparé les amines (S) N-méthyl méthyl-1 propylamine (III), inconnue dans la littérature et (S) N-méthyl phényl-1 éthylamine (IV) avec un rendement de 70 à 80% à partir de l'amine primaire optiquement active. Les formules des amines primaires et secondaires seront données plus loin.

La configuration absolue de (III) a été attribuée par analogie avec la (S) N-éthyl méthyl-1 propylamine



obtenue par LEITHE (41) par action de l'iodure d'éthyle sur l'amine (I).

Les amines N-méthylées (III) et (IV) ont ensuite été transformées en dérivés oxiranne par action de l'épichlorhydrine (42 - 43 - 44 - 45) puis en dérivé thiiranne selon le processus réactionnel décrit dans le chapitre I. Le rendement en aminothiiranne, à partir de l'épichlorhydrine, varie de 15 à 25% selon l'amine choisie.

Pour les monomères où les groupements aminés sont optiquement actifs, on peut supposer que le carbone asymétrique provoque une orientation stérique préférentielle pendant la fermeture du cycle, ce qui entrainerait une synthèse asymétrique. Mais, actuellement aucun élément ne nous permet de mettre en évidence un tel phénomène de diastéréoisomères. Les chromatographies en phase gazeuse et les spectres de RMN des deux thiiranes aminés Me-sBu,ESA et Me-Phenet, ESA, optiquement actifs ne révèle aucune trace de la présence de diastéréoisomères.

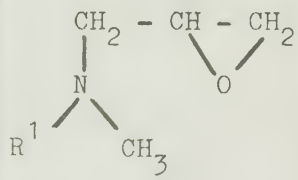
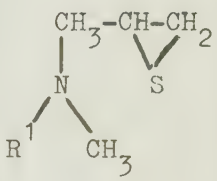
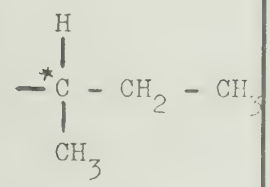
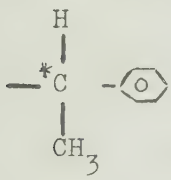
On considèrera dorénavant que seul le groupement aminé possède un carbone asymétrique.

Le tableau IX présente les pouvoirs rotatoires spécifiques des composés obtenus au cours des différentes étapes décrites ci-dessus.

Le pouvoir rotatoire de la S (-)N-méthyl phényl-1 éthylamine observé correspond à celui donné par PAQUETTE (46) pour l'amine méthylée par une autre méthode. On peut donc admettre que la réaction de méthylation s'effectue sans racémisation pour les deux amines. Il en est de même certainement pour les deux autres étapes car plusieurs préparations effectuées dans diverses conditions ont toujours conduit à des monomères de même pouvoir rotatoire.

Pour conclure, il faut noter que les préparations des aminométhyl thiiranes optiquement actifs sont très longues car elles nécessitent plusieurs réactions effectuées avec des rendements très moyens. Par exemple, lorsqu'on part de 10 moles de méthyl-1 propylamine racémique, on n'obtient que 0,15 mole environ de monomère Me-sBu,ESA avec une bonne pureté optique.

Tableau IX - Pouvoirs rotatoires spécifiques des différents composés isolés au cours de la synthèse des monomères (+) N-(sec-butyl)-N-méthyl-N-(thiirannyl-2 méthyl) amine (Me-sBu,ESA) et (-) N-méthyl-N-(phényl-1 éthyl)-N-(thiirannyl-2 méthyl) amine (Me-Phenet,ESA).

R^1	$R^1 - NH_2$	$R^1 - NH - CH_3$		
	+ 7 ° 67 (a) liq. pur	+ 6 ° 95 liq. pur	+ 26 ° 8 liq. pur	+ 29°,0 liq. pur
	- 39 ° 2 liq. pur	- 62 ° 7 (b) (C = 4,05%) (c)	- 37 ° 2 C = 3,9 %) (c)	- 34 ° 0 (C = 4,1 %) (c)

a) valeur trouvée par THOME (39) $[\alpha]_D^{20^\circ}$ = + 7°44 liq. pur.

b) valeur trouvée par PAQUETTE (4C)

$$[\alpha]_D^{25^\circ} = - 62°7 \text{ (sol. éthanol à 95\% c = 4,05 g/100 cm3)}$$

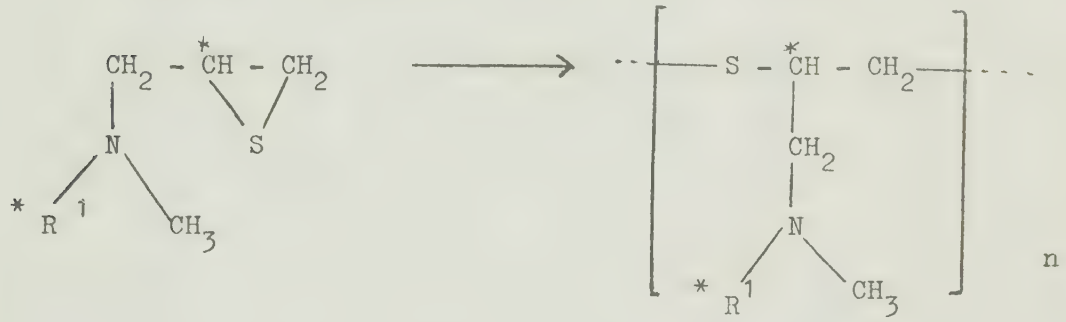
c) en g/100 cm3 dans l'éthanol à 95°

b) Polymérisation :

Les monomères optiquement actifs (+) Me-sBu,ESA et (-) Me-Phenet, ESA ont été polymérisés en tubes scellés sous azote, à la température ordinaire. Nous avons sélectionné les systèmes amorceurs suivants : $ZnEt_2$/MeOH (1 : 1,9) et $ZnEt_2/H_2O$ (1 : 0,95)

Les données concernant les conditions de polymérisation sont résumées dans le tableau X.

Le schéma de polymérisation peut être représenté ainsi :



On constate que, du fait, de la présence d'un carbone asymétrique placé dans la chaîne principale, l'ouverture du cycle pendant la réaction de polymérisation pourrait faire l'objet d'une attaque préférentielle, qui introduirait une asymétrie au niveau du carbone secondaire du cycle. Dans ce cas, la répartition des configurations R et S sur ce carbone chiral de la chaîne principale serait différente de 50/50.

Les résultats du tableau X mettent plusieurs faits en évidence :

1) les vitesses de polymérisation sont peu élevées à la température ordinaire. Et le système $ZnEt_2$/MeOH amorce le plus rapidement la polymérisation. Les résultats sont analogues à ceux observés pour les monomères racémiques (chap. I)

2) Les viscosités intrinsèques dans le benzène sont plus faibles que celles des polymères racémiques obtenus dans les mêmes conditions. Les masses moyennes en nombre (déterminées par osmométrie) sont respectivement de 16.600 pour le poly (+) Me-sBu,ESA et de 47.000 pour le poly (-)Me-phenet, ESA.

Tableau X - Polymérisation de la (+) N-(sec-butyl)-N-méthyl-N-(thiirannyl-2 méthyl) amine (Me-sBu, ESA) et de la (-) N-méthyl-N-(phényl-1 éthyl)-N-(thiirannyl-2 méthyl) amine (Me-Phenet, ESA) dans le toluène à température ambiante.

Monomère ($mole.dm^{-3}$)	Amorceur		Polymérisation		Polymère			
	Système	$10^2[C]/[M]$	durée (jours)	Rdt (%)	$\bar{M}_r$ calc.	$\bar{M}_r$ (a) trouv.	$[\eta]_i$ (b) ($100\ cm^3.g^{-1}$)	$[\alpha]_D^{25}$ (c)
(+) Me-sBu,ESA 2,6	$ZnEt_2$-CH_3OH (1 : 1,88)	5	7	65	159	159,5	0,35 (d)	+ 26,0°
(+) Me-sBu,ESA 2,6	$ZnEt_2$-H_2O (1 : 0,95)	5	21	39	159	159,8	0,37	+ 26,2°
(-) Me-Phenet,ESA 2,1	$ZnEt_2$-CH_3OH (1 : 1,95)	4,05	7	59	209	209	0,35 (e)	- 35,2°
(-) Me-Phenet,ESA 2,9	$ZnEt_2$-H_2O (1 : 0,96)	7,05	21	15	209	209	0,17	- 34,9°

a) masse du motif moyen du monomère déterminée par potentiométrie

b) dans le benzène à 25°C

c) dans le benzène à 25°C et pour une concentration voisine de 1g/100 cm3

d) $\bar{M}_n$ = 16.600 par osmométrie dans le toluène

e) $\bar{M}_n$ = 47.000 par osmométrie dans le toluène.

3) Pour un même monomère, les pouvoirs rotatoires spécifiques du polymère sont indépendants du système d'amorçage.

c) Caractérisation des polymères :

. L'analyse potentiométrique des polychlorhydrates par KOH 1 M a été effectué dans le milieu KCl 0,05 M/dioxanne (à 50%). Le saut de potentiel observé correspond à une masse équivalente en accord avec un enchaînement de type polythioéthylène conformément à ce qui a été observé pour les dérivés racémiques.

. Les spectres d'absorption IR des films de polyamine présentent pour un même monomère, les mêmes pics d'absorption, quel que soit l'amorceur utilisé. De plus, ils sont identiques à ceux des polyamines dérivés des monomères racémiques décrits dans le chapitre I.

En conclusion, par sa position éloignée en γ sur la chaîne latérale, le carbone asymétrique n'exerce apparemment aucune influence sur la réaction de polymérisation et notamment sur la structure configurationnelle de la chaîne principale puisque aucune différence n'a été observé entre les dérivés optiquement actifs et les polymères racémiques correspondants.

II-4 CONCLUSIONS

Nous avons pu appliquer les trois possibilités de synthèse de polyamines optiquement actives offertes par les thiirannes aminés considérés.

a) La polymérisation stéréoélective du N-N-diéthyl-N-(thiirannyl-2 méthyl) amine par le système $ZnEt_2$/ (-) ter-butyléthylène glycol a donné une polyamine (fractions (a) seules considérées) optiquement active, de pureté optique indéterminée jusqu'à présent.

Cette polymérisation a aussi fourni le moyen d'obtenir du monomère Et-Et, ESA lévogyre partiellement enrichi.

b) la polymérisation de ce monomère Et-Et,ESA partiellement enrichi, par le système $ZnEt_2$/MeOH a également donné une polyamine optiquement active, de pureté optique indéterminée jusqu'à présent.

Dans les deux cas considérés, le carbone chiral se trouve sur la chaîne principale. Bien que les rotations molaires trouvées soient faibles, elles sont suffisantes pour permettre d'étudier les différentes propriétés de ce polymère au moyen de l'activité optique.

Les résultats fournis par les spectres IR, RMN, UV et les dosages potentiométriques des poly [thio (N-N-diéthyl aminométhyl)-1 éthylène] optiquement actifs obtenus par polymérisation stéréoélective du racémique (fraction (a)) et par polymérisation de l'antipode optique montrent qu'ils sont analogues à ceux des polymères dérivés du monomère racémique correspondant.

c) La polymérisation des (+) N-(sec-butyl)-N-méthyl-N-(thiirannyl-2 méthyl) amine (Me-sBu,ESA) et (-)N-méthyl-N-(phényl-1 éthyl)-N-(thiirannyl-2 méthyl)amine (Me-Phenet,ESA) par les systèmes $ZnEt_2/H_2O$ (1 : 0,95) et $ZnEt_2$/MeOH (1 : 1,9) a donné des polyamines optiquement actives. Le carbone asymétrique se trouve sur la chaîne latérale.

Pour un même monomère, les spectres IR et les dosages potentiométriques sont identiques à ceux des dérivés des monomères racémiques correspondants.

Nous disposons maintenant d'une série de polyélectrolytes basiques faibles optiquement actifs de structure relativement bien déterminée dans la mesure où pour la suite de nos études, la structure de la chaîne principale ne constituera pas un élément prédominant.

C H A P I T R E III

ANALYSE DE L'ACTIVITE OPTIQUE DES POLY [THIO (N-N-DIETHYLAMINOMETHYL)-1 ETHYLENE] ET POLY [THIO (N-R^1-N-METHYL AMINOMETHYL)-1 ETHYLENE] OPTIQUEMENT ACTIVES

III-1 INTRODUCTION

Quoique le phénomène de dispersion de la rotation optique (D.R.O.) fut découvert et étudié par les physico-chimistes depuis plus d'un siècle, son application à la recherche en chimie organique ne s'est développée réellement que vers 1950 avec la commercialisation des premiers spectropolarimètres.

Pour les mêmes raisons, il a fallu attendre encore quelques années pour voir les études sur le dichroïsme circulaire (D.C.) se développer.

Les principales applications de la D.R.O. et du D.C. se situent dans le domaine de la détermination des structures et dans le domaine de l'analyse.

Les substances optiquement actives se distinguent des inactives par leur action sur la lumière polarisée plane c'est-à-dire sur une onde électromagnétique dont le vecteur champ électrique $\vec{E}$ vibre dans un plan. Cette lumière polarisée peut être décomposée en deux lumières polarisées circulairement $\vec{E}_g$ et $\vec{E}_d$ tournant en phase dans des sens opposés.

La D.R.O. et le D.C. résultent de l'existence respectivement de deux indices de réfraction n_g et n_d (biréfringence circulaire) et de deux coefficients d'absorption k_g et k_d (dichroïsme circulaire) correspondants à chacune des composantes circulaires. La combinaison de ces deux phénomènes est connu sous le nom "d'effet Cotton"(47).

A chaque transition électronique optiquement active i caractérisée par λ_i correspond un effet Cottonqui se manifeste en D.R.O. par une "courbe caractéristique en S"et en D.C.par une "courbe en cloche" qui peuvent être positives ou négatives.

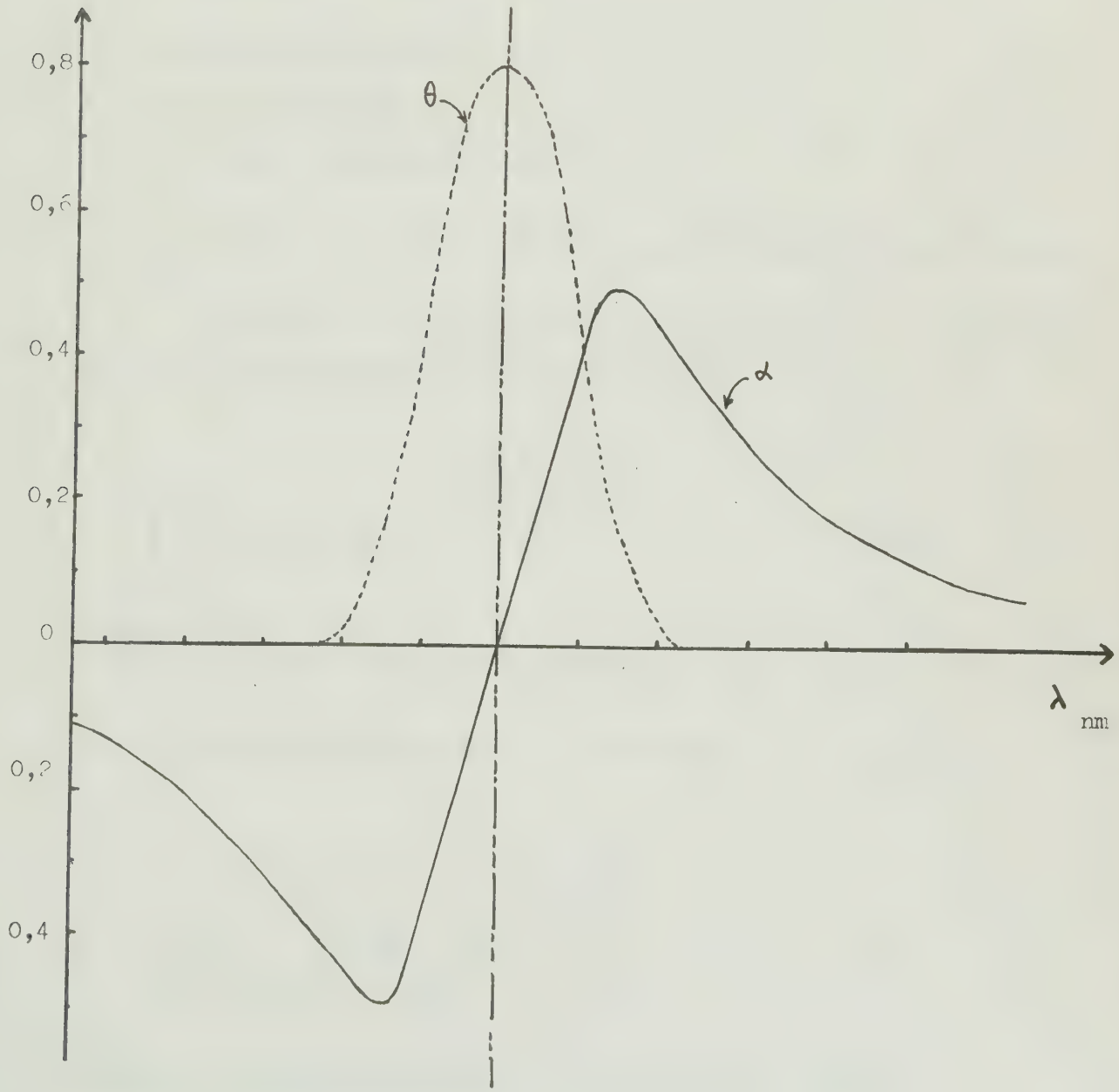


Figure 6 - Effet Cottonpositif.

Le D.C. comme l'absorption U.V. est localisé autour des λ_i tandis que la D.R.O. s'étend à tout le spectre en raison de l'effet dispersif.

La bande dichroïque est caractérisée par λ_i et par la force rotationnelle R_i :

$$R_i = \frac{3\,hc}{8\pi^3 N_A} \int_0^{\infty} \frac{\theta_i(\lambda)\, d\lambda}{\lambda} \qquad \text{(III-1)}$$

où N_A est le nombre d'AVOGADRO

h la constante de PLANCK

et c la vitesse de la lumière dans le vide

C'est le signe de R_i qui détermine le signe de l'effet Cotton

Dans le cas d'un effet Cotton avec une courbe de D.C. assimilable à une courbe de GAUSS, l'ellipticité molaire s'exprime par :

$$[\theta] = [\theta_i]\, e^{\frac{-(\lambda-\lambda_i)^2}{\Delta_i^2}} \qquad \text{(III-2)}$$

où $[\theta_i]$ représente l'ellipticité molaire.

La force rotationnelle est donnée par :

$$R_i = \frac{3\,hc}{8\pi^3 N_A} \int_0^{\infty} [\theta_i]\, \frac{e^{\frac{-(\lambda-\lambda_i)^2}{\Delta i^2}}}{\lambda}\, d\lambda \qquad \text{(III-3)}$$

où Δi est la demie-longueur de la bande pour $[\theta] = 0{,}368\,[\theta]_i$

En intégrant cette relation, on obtient :

$$R_i \simeq 0{,}696 \times 10^{-42} \sqrt{\pi} \left[\theta_i\right] \frac{\Delta_i}{i} \qquad \text{(III-4)}$$

On peut relier une courbe de D.C. à la courbe de D.R.O. correspondante par l'intérmédiaire des relations générales de KROENIG et KRAMERS :

$$\left[\Phi_i(\lambda)\right] = \frac{2}{\pi}\int_0^{\infty} \left[\theta_i(\lambda')\right] \frac{\lambda'}{\lambda^2-\lambda'^2}\, d\lambda' \qquad \text{(III-5)}$$

$$\left[\theta_i(\lambda)\right] = \frac{2}{\pi\lambda}\int_0^{\infty} \left[\Phi_i(\lambda')\right] \frac{\lambda'}{\lambda^2-\lambda'^2}\, d\lambda' \qquad \text{(III-6)}$$

$\left[\Phi\right]$ et $\left[\theta\right]$ sont respectivement la rotation et l'ellipticité molaire.

Dans le cas d'une bande dichroïque gaussienne, les relations de KROENIG et KRAMERS sont simplifiées sous la forme suivante :

$$\left[\Phi_i\right] \simeq \frac{\frac{R_i}{3hc}}{8\pi^3 N_A} \times \frac{i}{\Delta i} \times \frac{2}{\pi} \left[e^{-\frac{(\lambda-\lambda_i)}{\Delta i^2}} \int_0^{\frac{\lambda-\lambda_i}{\Delta i}} ex^2 dx - \frac{\Delta_i}{2(\lambda+\lambda_i)} \right] \qquad \text{(III-7)}$$

Si $\lambda >>> \lambda_i$ cette expression se réduit à une équation de la forme :

$$\left[\Phi i\right] \simeq \frac{a_i(\lambda_i)^2}{\lambda^2 - \lambda_i^2} \qquad \text{(III-8)}$$

dite équation de DRUDE représentant la courbe de D.R.O., où a_i est un paramètre proportionnel à R_i :

$$a_i \simeq \frac{2 R_i}{10^{-42} \times \pi \times 0,696} \qquad \text{(III-9)}$$

la force rotationnelle est reliée aux moments dipolaires induits électrique et magnétique résultant des mouvements de charge créés par l'onde lumineuse perturbante pour la ième transition.

$$R_i = I_m \left\{ \mu_e^i \cdot \mu_m^i \right\} \qquad \text{(III-10)}$$

R_i dépend de la dimension de ces moments et de leur produit scalaire, c'est-à-dire de la géométrie spatiale de la molécule. Dans le cas général des molécules non rigides c'est-à-dire dont les liaisons sont douées de libre rotation, les paramètres structuraux sont indéterminés et par conséquent le calcul théorique des forces rotationnelles aléatoire.

Dans la réalité, les composés organiques possèdent souvent plusieurs transitions électroniques accessibles et, par conséquent, on observe des courbes de D.R.O. et de D.C. qui reflètent l'effet cumulatif de toutes leurs contributions partielles.

L'exemple donné représente les spectres de D.R.O. et de D.C. dans le cas de trois transitions optiquement actives dont les deux premières sont positives et la troisième est négative.

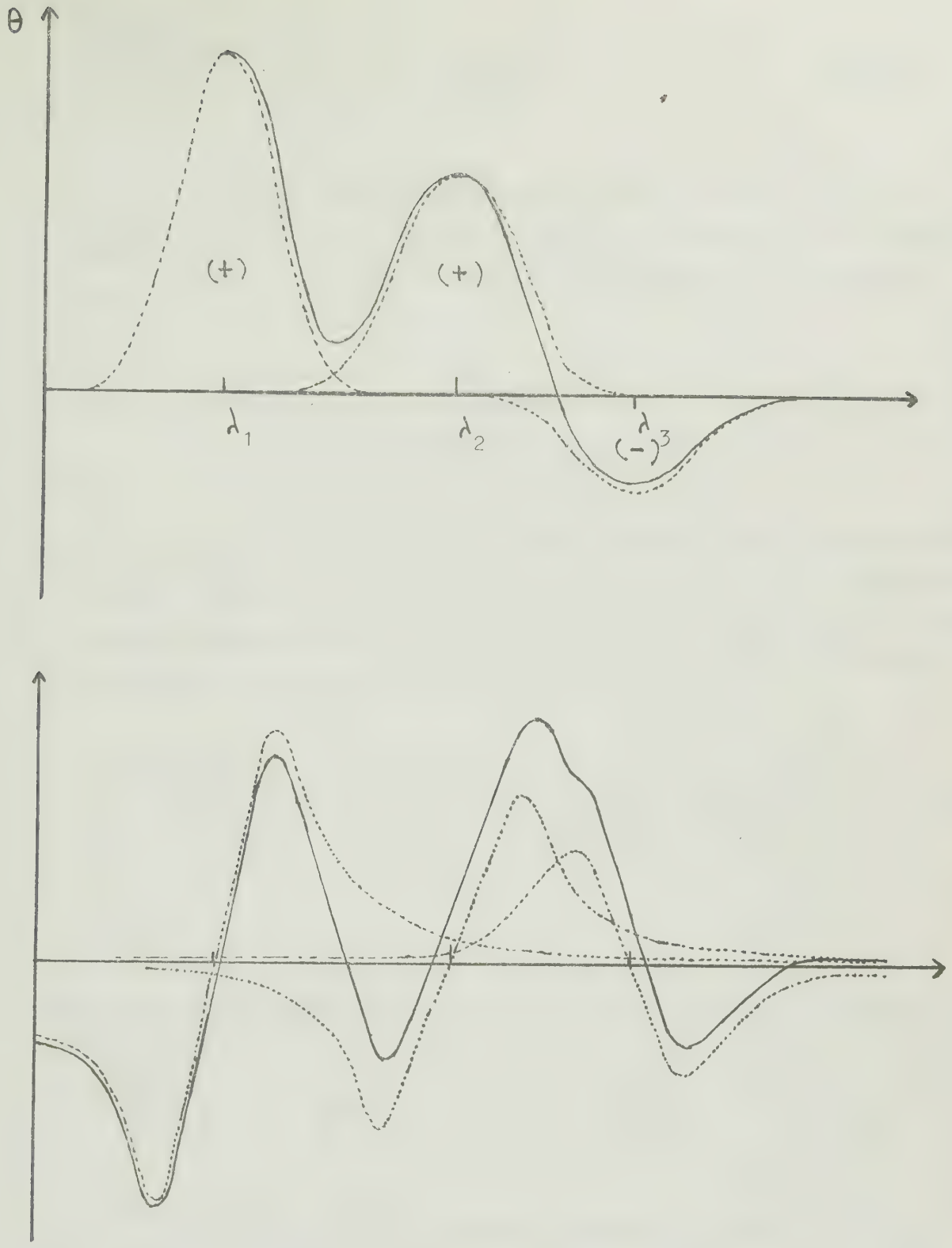


Figure 7 - Courbes réelles de D.C. et de D.R.O.

Par conséquent, en dehors des bandes d'absorption optiquement actives la courbe de D.R.O. obéit à l'équation de DRUDE générale :(48)

$$\left[\Phi\right]^{t}_{\lambda} = \sum_{i=1}^{n} \frac{a_i \lambda_i^2}{\lambda^2 - \lambda_i^2} \qquad \text{(III-11)}$$

A l'aide d'un développement en série de Taylor, on montre que l'équation (III-11) se réduit en première approximation à une équation de DRUDE à un seul terme, une telle équation correspond à la dispersion simple :

$$\left[\Phi\right]^{t}_{\lambda} = \frac{A}{\lambda^2 - \lambda_c^2} \qquad \text{(III-12)}$$

où A et λ_c sont des constantes empiriques sans relation directe avec une transition électronique particulière. La D.R.O. est alors simple. Si elle ne satisfait pas à l'équation de DRUDE à un terme, elle est complexe et nécessite une équation à plusieurs termes faisant intervenir le maximum de transitions électroniques :

$$\left[\Phi\right]^{t}_{\lambda} = \frac{a_1 \lambda_1^2}{\lambda^2 - \lambda_1^2} + \frac{a_2 \lambda_2^2}{\lambda^2 - \lambda_2^2} + \frac{a_3 \lambda_3^2}{\lambda^2 - \lambda_3^2} + \ldots$$

(III-13)

où des équations phénomènologiques telles que l'équation de MOFFITT (49-50)

$$\left[\Phi\right]^{t}_{\lambda} = \frac{a_o \lambda_o^2}{\lambda^2 - \lambda_o^2} + \frac{b_o \lambda_o^4}{\lambda^2 - \lambda_o^2} \qquad \text{(III-14)}$$

Une équation de cette forme caractérise la forme en hélice α des polypeptides pour laquelle b_o prend généralement une valeur voisine de - 630.

Il faut noter que l'effet dispersif qui complique les courbes de D.R.O. présente néanmoins un avantage. La mesure du pouvoir rotatoire

ou de la D.R.O. loin des effets Cotton peut fournir des renseignements sur les transitions électroniques situées dans l'U.V., et par conséquent, sur les chromophores. En outre, la comparaison avec le D.C. permet, par déduction, d'avoir des indications sur les effets Cotton inaccessibles.

Mais aussi, comme l'effet Cotton peut être négatif ou positif, les transitions qui se superposent fréquemment au point d'être indiscernables sur les spectres U.V., peuvent souvent être, au moins partiellement, distinguées sur les courbes de D.C.

Les différentes transitions électroniques accessibles et celles situées dans l'U.V. plus lointain correspondant aux différentes liaisons présentes dans les chromophores et qui influencent les spectres de D.R.O. sont :

- $\sigma - \sigma^*$ des corps saturés, situés vers 135-150 nm
- $\pi - \pi^*$ des composés insaturés $\geq$ 160 nm
- $n - \pi^*$ et $n - \sigma^*$ des chromophores portant un ou plusieurs atomes porteurs d'électrons n.

Dans notre cas, l'analyse de l'activité optique des poly aminométhyl thiirannes dépendra des transitions électroniques des chromophores présents : thioéther, amine, squelette hydrocarboné auxquels on pourra ajouter celles du chromophore aromatique pour la poly Me-Phenet ,ESA.

Dans ce chapitre, nous étudierons plus particulièrement, la relation entre l'activité optique des différents polyamines optiquement actives synthétisées et les transitions électroniques des chromophores présents.

Afin de distinguer les contributions partielles de ces transitions électroniques, nous avons utilisé une méthode fondée sur la comparaison de l'activité optique des polymères avec des composés modèles ne possèdant qu'un type de chromophore à la fois. Il s'agit d'une méthode maintenant utilisée dans le domaine où la complexité des phénomènes ne permet pas une approche théorique efficace.

Les spectres U.V., D.R.O. et D.C. ont été tracés, comparés successivement avec ceux du polysulfure de propylène, de thioéther (éthylthio-méthyl-2 butane), d'amines aliphatiques et aromatique modèles,et discutés selon la position du ou des centres chiraux et la nature des chromophores.

Pour évaluer l'influence des effets Cotton inaccessibles situés dans l'U.V. lointain, nous avons appliqué les relations de KROENIG et KRAMERS à une polyamine stéréoélue en faisant l'hypothèse simplificatrice que la courbe de D.C. pouvait être assimilée à la résultante de courbes partielles gaussiennes associées à chacune des transitions électroniques identifiées.

III-2 POLY [THIO (N-N DIETHYL AMINOMETHYL)-1 ETHYLENE] A CENTRES CHIRAUX DANS LA CHAINE PRINCIPALE

Pour l'étude de l'analyse de l'activité optique des polyamines à centres chiraux dans la chaine principale, nous nous sommes intéressés aux deux formes de poly Et-Et,ESA optiquement actives :

(-) TAZ TBG 6 (-) TAZ TBG 3	Obtenus par polymérisation stéréoélective (décrit dans le chapitre II)
(+) TAZ.Me	Obtenu par polymérisation d'un antipode partiellement enrichi (chapitre II)

Les spectres UV, D.R.O. et D.C. ont été tracés.

a) Description des spectres :

A) polymère sous forme amine libre :

1) Les spectres UV des polyamines dans le dioxanne (fig. 8) ne laissent apparaître que l'amorce d'une bande importante dont le λ_{max} est situé au-dessous de 220 nm, limite imposée par le solvant qui absorbe au-delà de cette région.

Le comportement des trois échantillons de polymère optiquement actif est semblable à celui de (-)TAZ.TBG 6 et à ceux des polymères dérivés des monomères racémiques correspondants (chapitre I).

2) les courbes de D.R.O. ont été tracées dans différents solvants organiques :

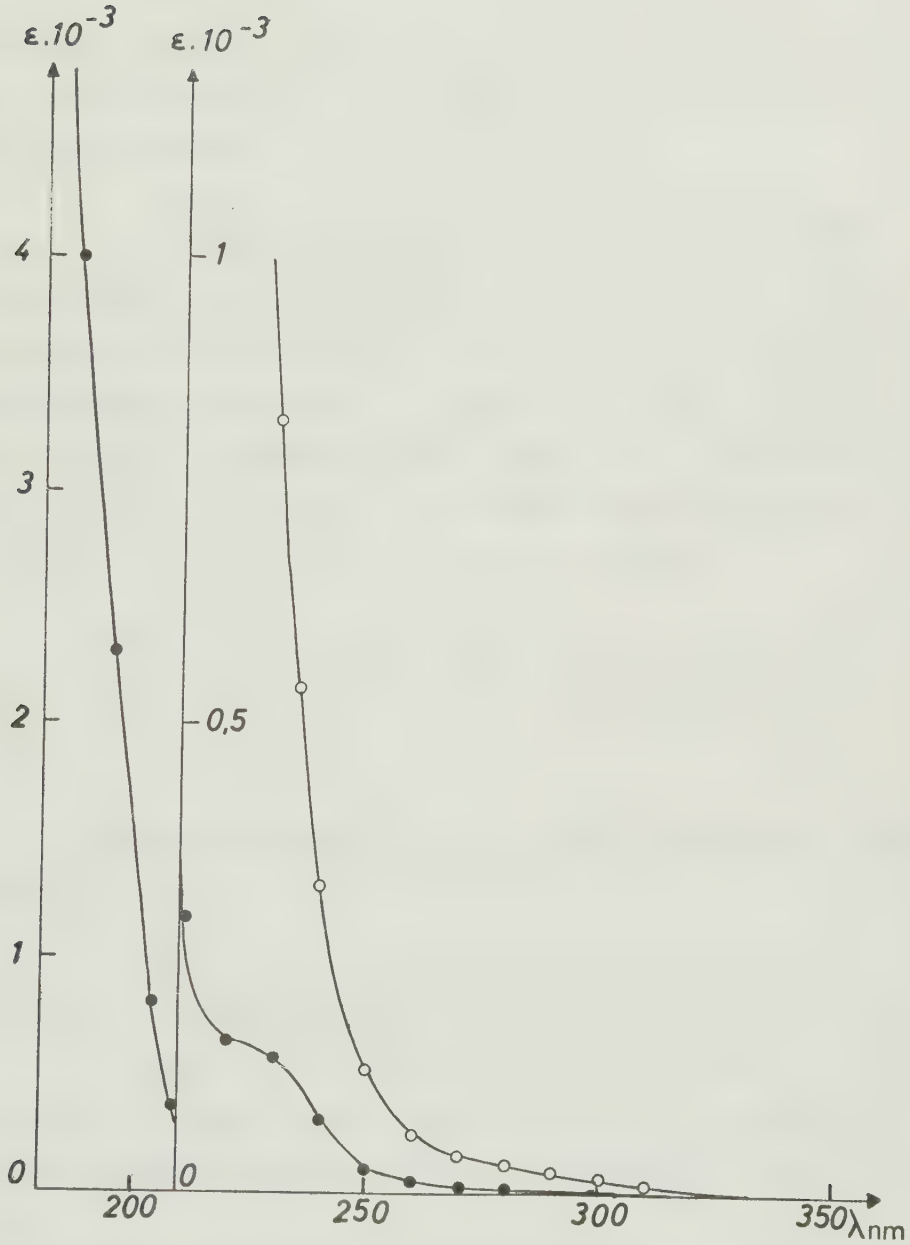


figure 8 : Spectres d'absorption U.V. du poly[thio(N-N-diéthyl méthylamino)-I éthylène] dans le dioxanne et de son chlorhydrate dans l'eau . (essai TAZ.TBG 6)
poly Et-Et,E.S.A. o——o poly Et-Et,E.S.A,HCl. ●——●

dioxanne, benzène, dichloro-1,2 éthane (fig. 9 et 10)

D'une manière générale, on constate que :

- les courbes de D.R.O. dépendent du solvant. Les rotations molaires décroissent du dichloro-1,2 éthane, au benzène et au dioxanne pour la polyamine dérivée d'une antipode optique comme pour les deux polyamines stéréoélues.

- pour un même solvant, le dioxanne, par exemple, la comparaison des courbes montre une grande similitude (indépendamment du signe) pour les trois échantillons de polymères. La variation d'un produit à l'autre, des rotations optiques peut être attribuée en premier lieu aux enrichissements différents. Toutefois, il semble que le mode de polymérisation ne soit pas sans effet. On constate, que le rapport des rotations molaires entre deux solvants varie pour les trois échantillons sans pouvoir l'expliquer en l'absence de données structurales plus précises.

Il faut noter que dans des conditions semblables, le poly méthyl thiiranne présente une activité optique quasiment indépendante du solvant (51).

Pour la description de ces courbes, nous avons distingué deux zones spectrales :

- la première, inférieure à 300 nm, contient les transitions électroniques des chromophores auxquelles sont associés les effets Cotton

On remarque que les courbes sont anormales dans le dioxanne et le dichloro-1,2 éthane. Elles présentent toutes un premier effet Cotton positif (ou négatif suivant le signe du polymère) à 250 nm.

On note également l' amorce d'un deuxième effet Cotton plus important et de signe opposé situé approximativement à 230 nm.

L'absorption importante du benzène vers 270 nm empêche l'observation du premier effet Cotton dans ce solvant.

- la seconde au dessus de 300 nm est extérieure aux effets Cotton

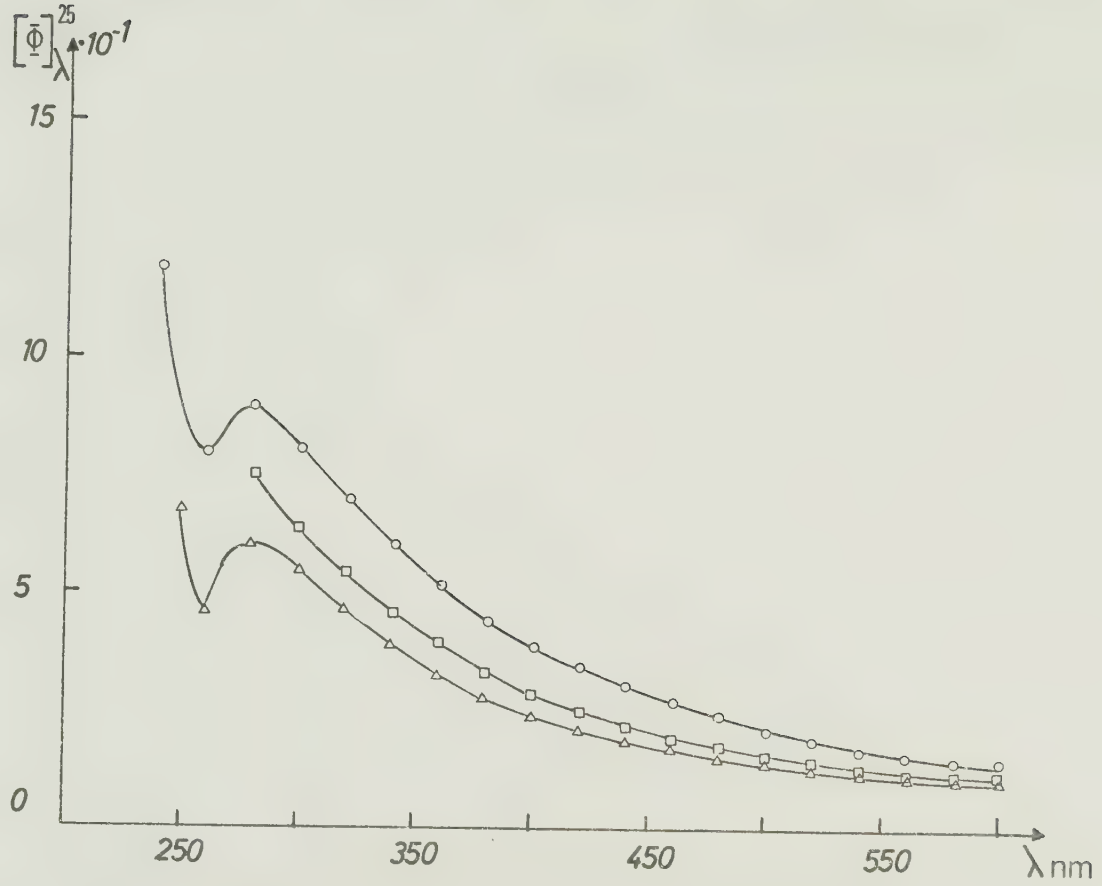


figure 9 : Courbes de D.R.O. dans différents solvants du (+) poly [thio(N-N-diéthyl méthylamino)-I éthylène] obtenu par polymérisation d'un antipode partiellement enrichi .

dioxanne △——△ benzène □——□

dichloro-I,2 éthane ○——○

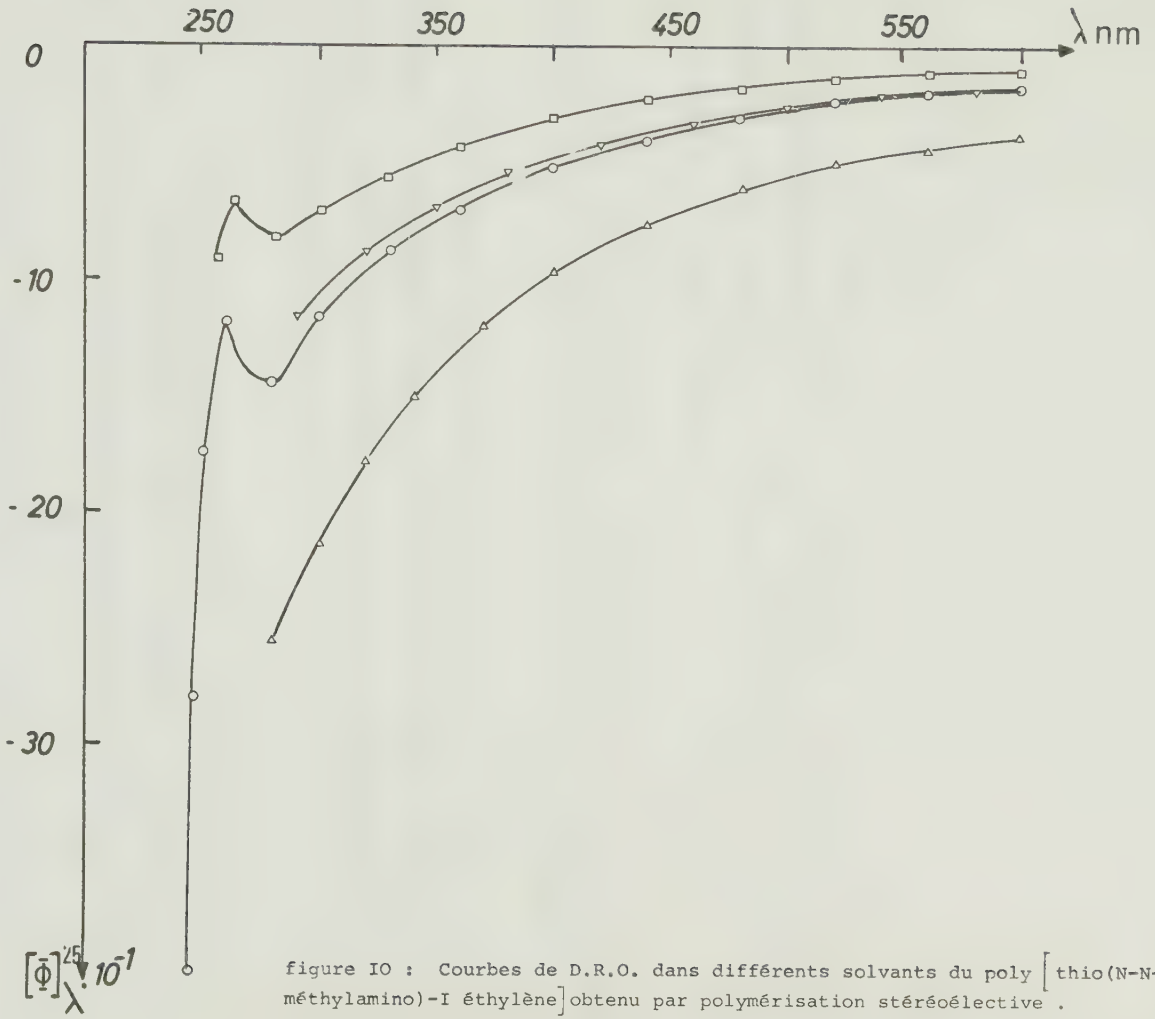


figure IO : Courbes de D.R.O. dans différents solvants du poly [thio(N-N-diéthyl méthylamino)-I éthylène] obtenu par polymérisation stéréoélective .

essai TAZ.TBG 3 : dioxanne □——□ benzène ▽——▽

essai TAZ.TBG 6 : dioxanne ○——○ benzène △——△

Les rotations sont de signe négatif pour les (-) poly [thio (N-N-diéthyl aminométhyl)-1 éthylène] amine obtenue par polymérisation stéréoélective et de signe positif pour la (+) thio (N-N-diéthyl aminométhyl)-1 éthylène, amine polymérisée par $ZnEt_2$/MeOH.

L'application de l'équation de DRUDE à un terme (III-12) aux courbes de D.R.O. permet de déterminer les constantes λ_c et A. La méthode de YANG et DOTI (52) fournit une détermination graphique qu'on réalise en mettant l'équation (III-12) sous la forme :

$$[\alpha]\,\lambda^2 = [\alpha]\,\lambda_c^2 + A \qquad \text{(III-15)}$$

On porte $[\alpha]\,\lambda^2$ en fonction de $[\alpha]$

Si la courbe obtenue est une droite, la dispersion étudiée est simple. Les constantes A et λ_c se déduisent alors respectivement de l'ordonnée à l'origine et de la pente de cette droite. Dans le cas contraire, la courbe est dite complexe.

Les courbes déduites de l'équation de DRUDE appliquée aux D.R.O. des poly (+) et (-)Et-Et,ESA sont représentées dans la figure 11.

Apparemment, les D.R.O. des polyamines en milieu organique sont complexes, contrairement aux polysulfures de propylène optiquement actifs dont les dispersions considérées dans la même zone spectrale sont simples (51) dans tous les solvants.

3) les courbes de D.C. des poly[thio (N-N-Diéthyl méthylamino)-1 éthylène] (Et-Et,ESA) dextrogyre et lévogyre en solution dans le dioxanne, sont représentées respectivement dans les figures 12 et 13.

Elles sont en parfait accord avec les résultats trouvés en D.R.O.

On retrouve notamment :

- une grande ressemblance dans les comportements dichroïques pour ces trois échantillons (indépendamment du signe) et l'importance

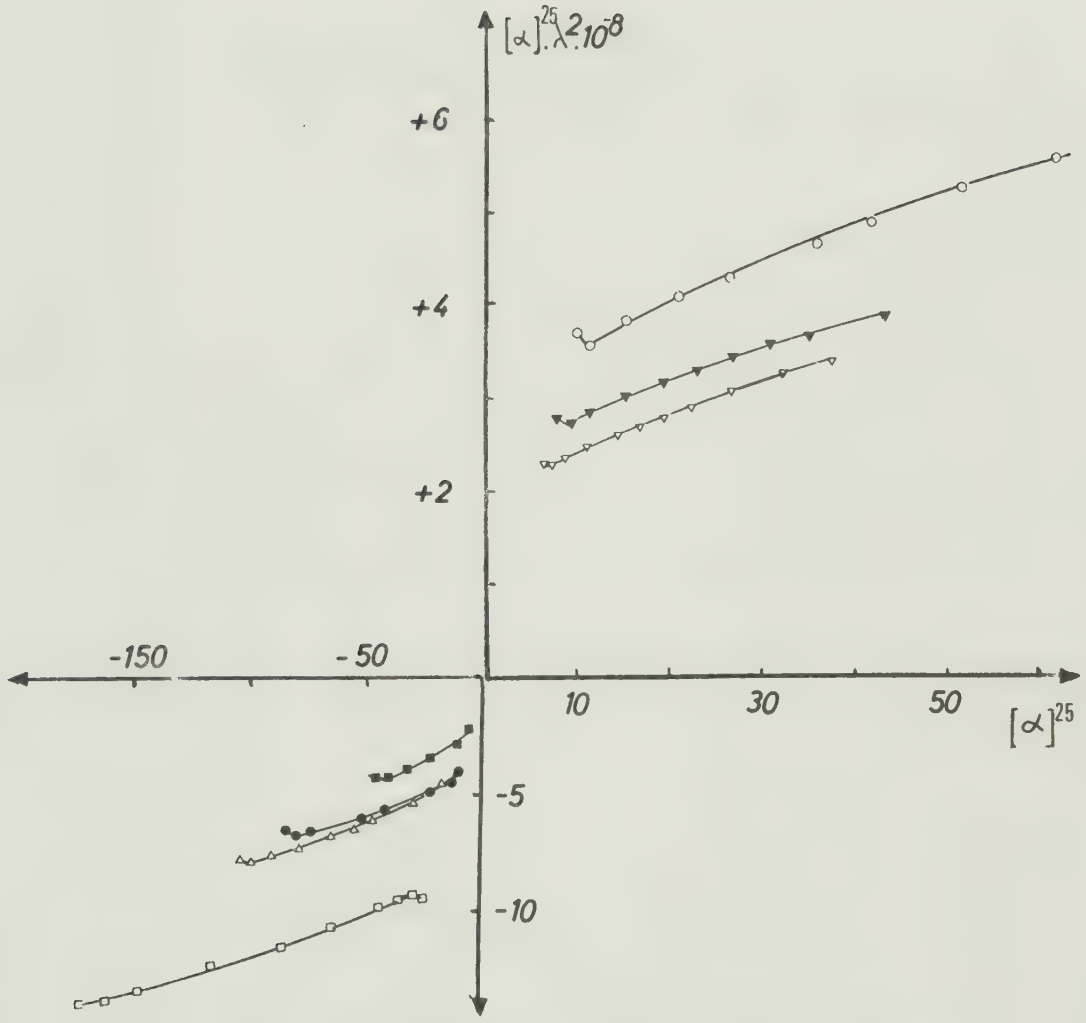
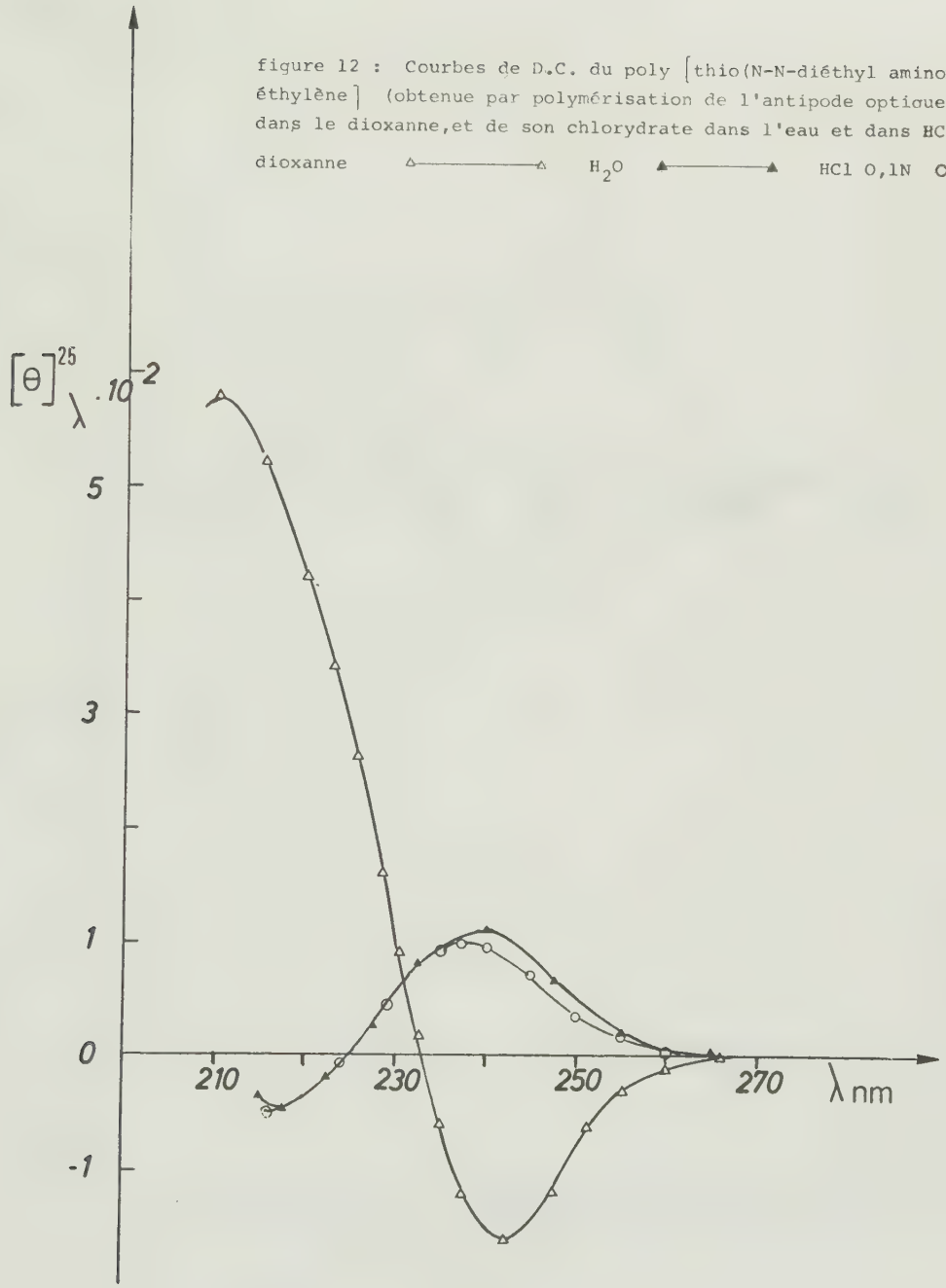


figure 11 : Application de l'équation de Drude à un terme aux D.R.O. des poly [thio(N-N-diéthyl aminométhyl)-I éthylène] en solution dans différents solvants organiques.

	TAZ-Me	TAZ-TBG 3	TAZ-TBG 6
dioxanne	▽——▽	■——■	△——△
benzène	▼——▼	●——●	□——□
dichloro-1,2 éthane	○——○		

figure 12 : Courbes de D.C. du poly [thio(N-N-diéthyl aminométhyl)-1 éthylène] (obtenue par polymérisation de l'antipode optique lévogyre) dans le dioxanne,et de son chlorydrate dans l'eau et dans HCl 0,1N.

dioxanne △——△ H_2O ▲——▲ HCl 0,1N O——O



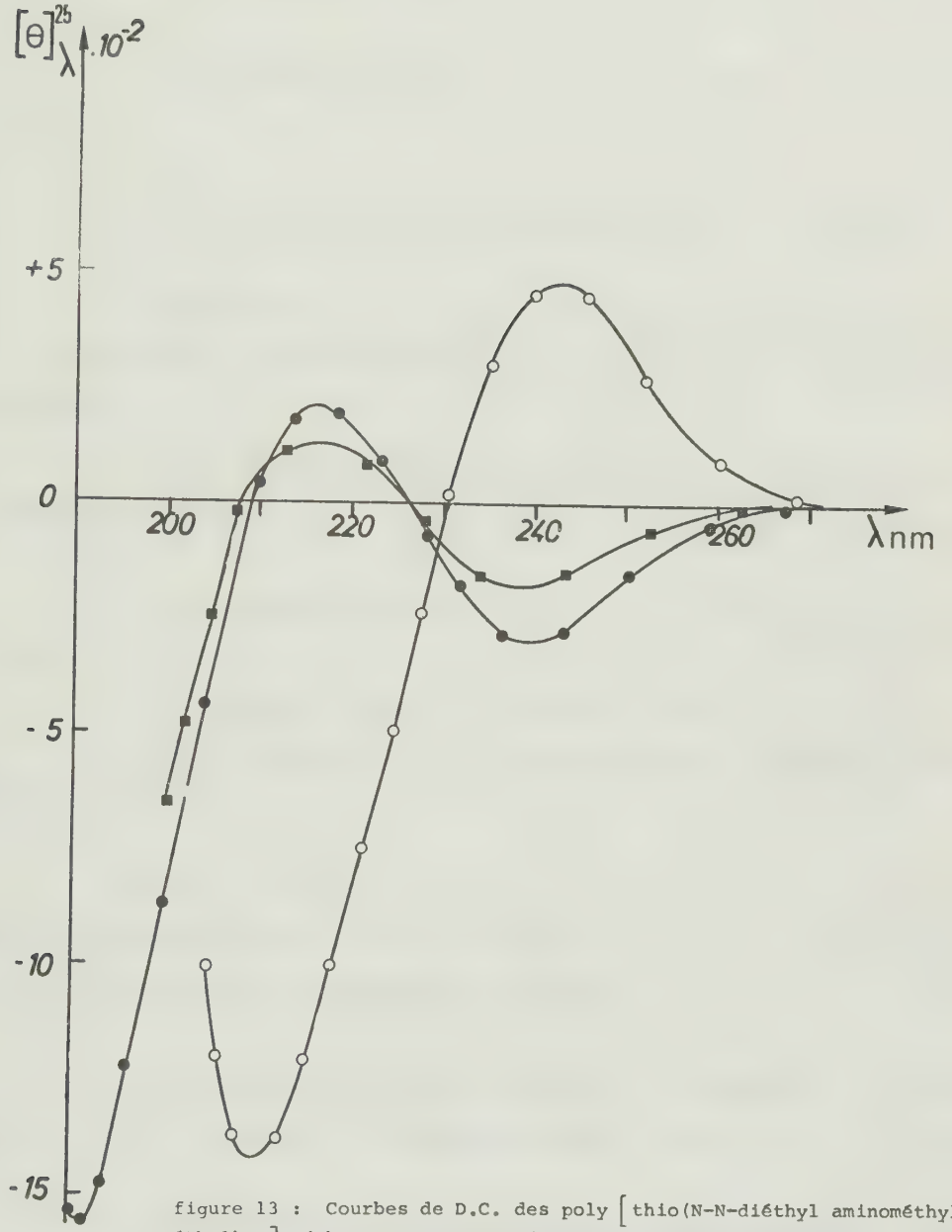


figure 13 : Courbes de D.C. des poly [thio(N-N-diéthyl aminométhyl)-1 éthylène] (obtenues par polymérisation stéréoélective) dans le dioxanne et des chlorhydrates correspondants dans l'eau.

	TAZ-TBG 3	TAZ-TBG-6
dioxanne	—	o——o
eau	■——■	●——●

du signal lié aux différences d'enrichissements optiques.

- la présence de deux effets Cottonde signes opposés, pour un même échantillon, situés respectivement à :

242 nm, négatif pour (+) TAZ. Me positif pour les (-)TAZ.TBG 3 et TBG 6

210 nm, positif pour (+) TAZ.Me , négatif pour les polymères stéréoélus.

B) polymère sous forme polychlorhydrate d'amine :

Comparés aux spectres des polyamines libres en milieu organique les spectres des polychlorhydrates dans l'eau apparaissent profondément modifiés.

1) les spectres UV indépendants de l'échantillon (fig. 8) sont néanmoins constitués par la superposition de plusieurs bandes d'absorption :

- la première apparaît sous la forme d'un épaulement vers 225-230 nm
- la seconde comme une inflexion vers 195 nm
- la troisième dont on n'aperçoit que l'amorce à son λ_{max} au-dessous de 185 nm.

Comme pour les polyamines dans le dioxanne, les spectres UV de polychlorhydrates dans l'eau sont identiques à ceux des polymères dérivés d'amines racémiques correspondants (chapitre I)

2) les spectres de D.R.O. (figure 14) comparés à ceux des formes amines libres dans les solvants organiques (figures 9 et 10) révèlent :

- une inversion du signe des rotations molaires, dans la zone extérieure avec effets Cotton.
- une modification des dispersions et un déplacement des effets Cottonpour (-) poly Et-Et,ESA par exemple, le premier effet Cotton n'apparaît que sous la forme d'un épaulement vers 250 nm environ; on note aussi l'apparition d'un deuxième effet positif plus important vers 210 nm.

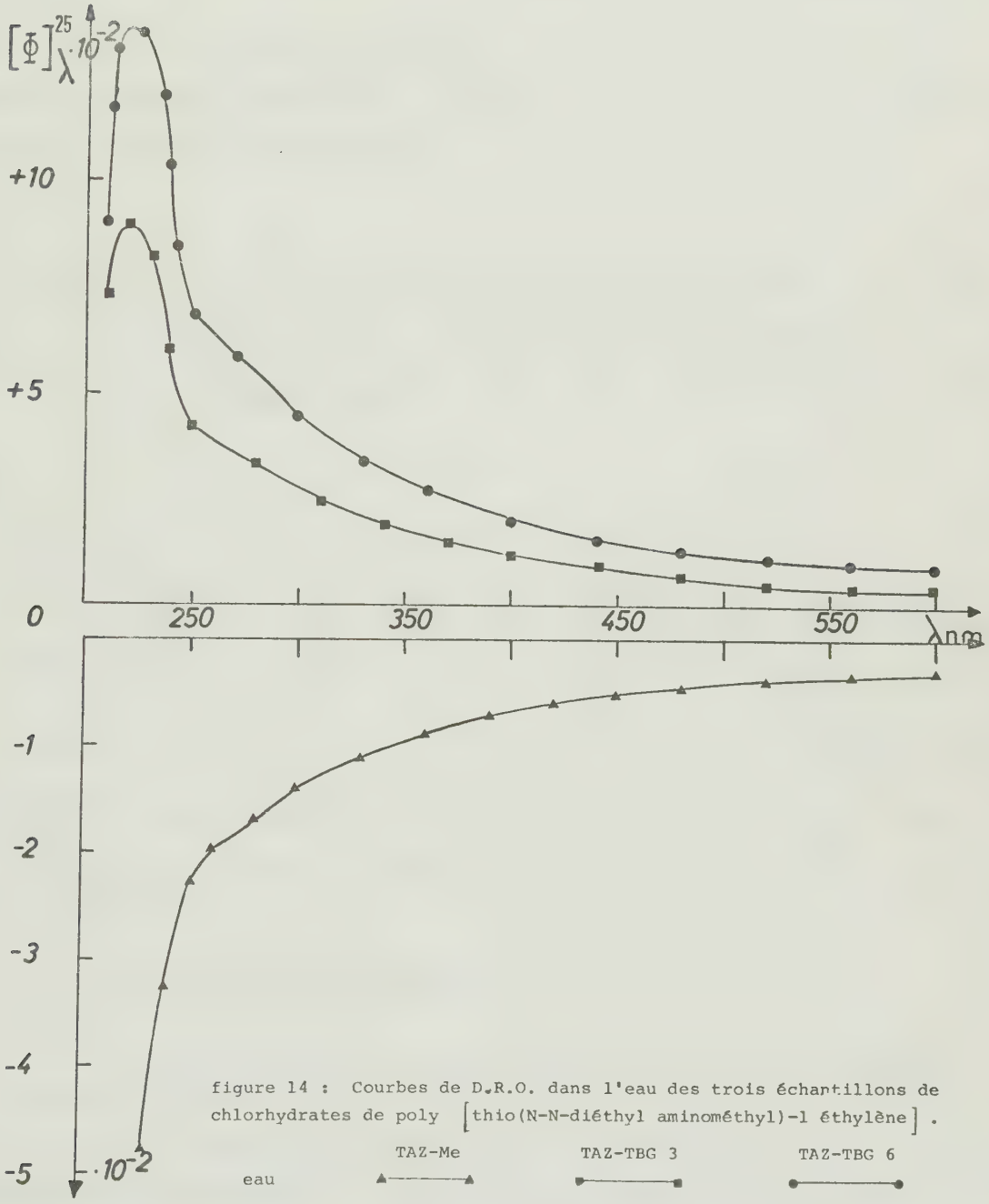


figure 14 : Courbes de D.R.O. dans l'eau des trois échantillons de chlorhydrates de poly [thio(N-N-diéthyl aminométhyl)-1 éthylène] .

eau — TAZ-Me — TAZ-TBG 3 — TAZ-TBG 6

Pour (+) TAZ.Me moins optiquement actif, on distingue moins bien le deuxième effet Cotton, car nous sommes limités vers les faibles longueurs d'onde par le rapport $\frac{\text{rotation}}{\text{densité optique}}$

- le passage d'une D.R.O. complexe à une D.R.O. simple :

Les valeurs des constantes empiriques A et λ_c de l'équation de DRUDE à un terme appliqué aux courbes des polychlorhydrates (figure 15) sont données dans le tableau XI.

Tableau XI - Constantes A et λ_c de l'équation de DRUDE à un terme appliquées aux dispersions des chlorhydrates de poly [thio(N-N-diéthyl aminométhyl)-1 éthylène] ou poly Et-Et,ESA, HCl dans l'eau.

Constantes de DRUDE	COMPOSE		
	TAZ . Me	TAZ.TBG3	TAZ.TBG 6
A deg. $cm^4 . dg^{-1}$ a)	$- 4{,}75.10^{-8}$	$+ 9{,}35.10^{-8}$	$+ 15{,}6.10^{-8}$
λ_c 10^{-7} cm (en nm)	177,5	174,1	168

a) entre 600 et 280 nm

Ces résultats montrent que :

- la valeur absolue de la constante A de DRUDE augmente de l'échantillon TAZ.Me à l'échantillon TAZ.TBG 6

- la constante λ_c comparée à celle trouvée pour le polysulfure de propylène optiquement actif (51) λ_c = 185 nm est plus faible d'une dizaine de nm. A lui seul, ce résultat n'apporte guère de renseignements compte tenu du caractère purement phénomènologique de l'équation de DRUDE à un terme.

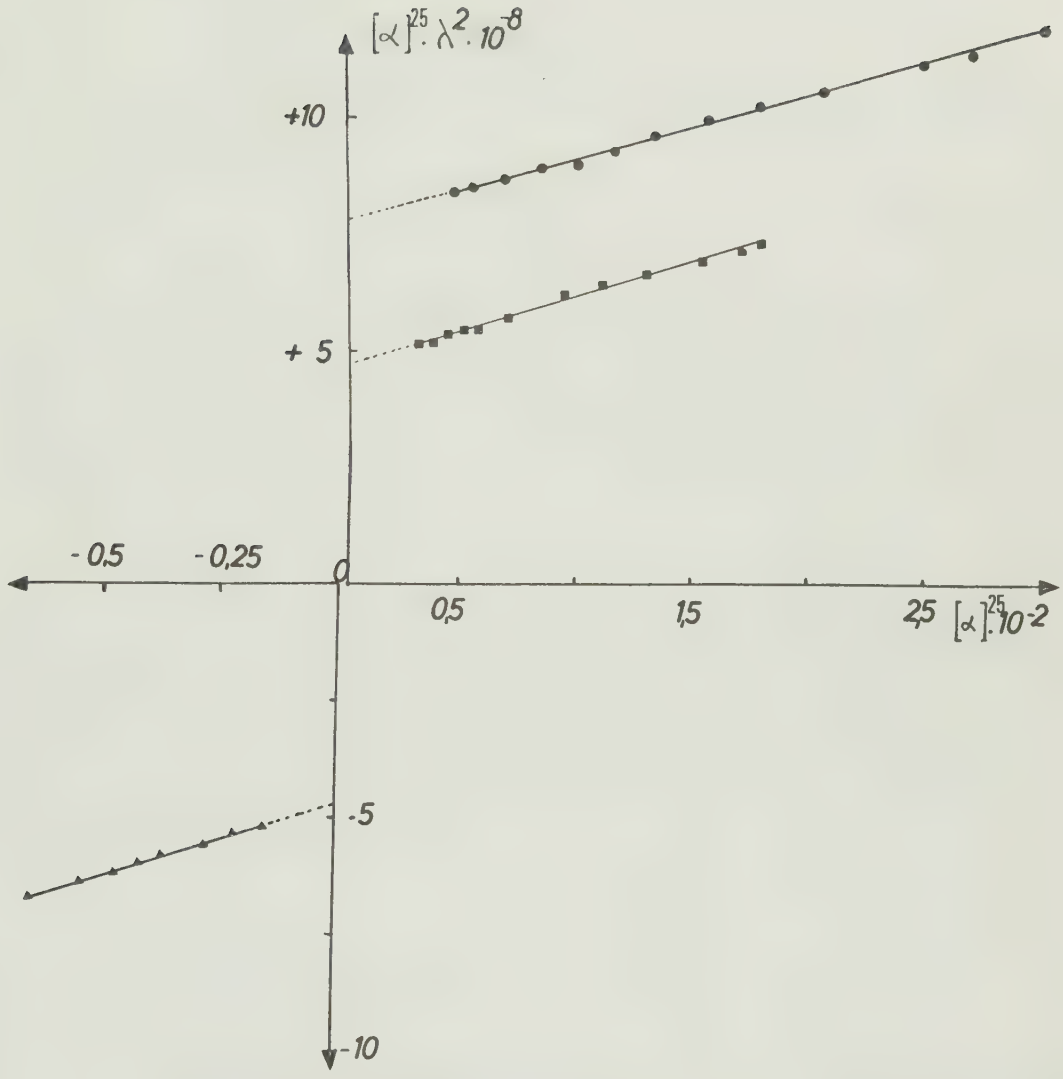


figure 15 : Application de l'équation de Drude à un terme aux D.R.O. des chlorhydrates de poly [thio(N-N-diéthyl aminométhyl)-1 éthylène] en solution dans l'eau.

TAZ-Me ▲——▲ TAZ-TBG 3 ■——■ TAZ-TBG 6 ●——●

3) Les courbes de D.C. correspondantes sont vérifiées et ont permis de compléter ces résultats (fig. 12 et 13)

Les courbes de D.C. des 3 échantillons ont même allure. Seule l'amplitude qui correspond à la force de chaque transition électronique varie. L'échantillon TBG6 a les forces rotationnelles les plus élevées.

On observe dans chaque cas :

- la présence de deux effets Cotton de signes opposés et d'amplitudes faibles situés à
  - 240 nm
  - 217 nm

- la mise en évidence d'une troisième bande située à λ_i = 192 nm, plus importante que les 2 autres, et du même signe que le premier effet Cotton ; elle est rendue possible pour TBG6 en raison de sa plus forte activité optique. Il ne fait aucun doute que cette bande existe pour les deux autres échantillons.

L'addition de HCl N/10 à une solution aqueuse de TAZ. Me sous forme polychlorhydrate (fig. 12) provoque une légère variation des forces de rotation des deux premières transitions et leurs déplacements vers les faibles longueurs d'onde, respectivement de 240 à 237 nm et de 217 à 215 nm. Ce déplacement est probablement lié à la légère modification du solvant due à l'excès de HCl.

C) Conclusions

Les valeurs des différents λ_{max} et λ_i trouvés dans les spectres U.V. et D.C. de l'échantillon TAZ.TBG6 sous forme aminée (dioxanne) et sous forme chlorhydrate (H_2O) sont données dans le tableau XII.

Comme on peut le remarquer, les courbes de D.C. confirment les résultats des spectres U.V. mais en plus, elles les complètent par la mise en évidence :

- d'un effet Cotton situé à 242 nm pour la polyamine et à 240 nm pour le polychlorhydrate.

Le coefficient d'absorption très faible correspondant à cet effet explique qu'on ne puisse pas discerner cette bande sur le spectre U.V.

Tableau XII - Caractéristiques en UV et en D.C. du poly [thio (-N-N diéthyl aminométhyl)-1 éthylène].

Polymère	U.V.		D.C.	
	λ_{max} (en nm)	ε a)	λ_i (en nm)	$\Delta\varepsilon$ b)
Poly Et-Et,ESA	220	1000	242 210	+ 0,14 - 0,43
Poly Et-Et,ESA, HCl	225 (épaulement)	170	240 217	- 0,09 + 0,065
	195 (inflexion)	5500	192	- 0,49
	185 (maximum)	6000		

a) coefficient d'extinction moléculaire

b) $\Delta\varepsilon = \varepsilon_g - \varepsilon_d$

b) Origine des différentes transitions électroniques

L'origine des différentes transitions électroniques des poly Et-Et,ESA optiquement actif a été recherchée au niveau des chromophores présents.

La comparaison des spectres U.V., D.R.O et D.C. du polysulfure de propylène optiquement actif, de l'éthylthio-méthyl-2 butane et d'amines simples (triméthylamine et éthylamine) avec ceux des poly (-) et (+) Et-Et, ESA et de leurs polychlorhydrates a permis d'attribuer une origine à chaque transition électronique observée.

A) Chromophore thioéther

a) les dispersions rotatoires du polysulfure de propylène (51) montrent la présence de deux effets Cotton.

- l'un à 235 nm attribué à la transition :

$3p_{xS} \longrightarrow 3d_{yz\,S}$ du soufre

- l'autre à 185 nm attribué à la transition :

$3p_{xS} \longrightarrow 3d_{yS}$ et $\sigma_{Sp^3\,C}$

La deuxième transition est plus importante que la première.

b) les courbes de D.C. d'un modèle simple comportant le chromophore thioéther tel que l'éthylthio-méthyl-2 butane tracées dans différents solvants organiques présentent quelques différences :

1) dans l'heptane, SALVADORI (53) observe 4 bandes dichroïques situées à :

246 nm
229 nm
206-210 nm celle-ci est sous la forme d'un épaulement
201 nm

2) dans le dioxanne, SARRAZIN (51) n'observe plus que 3 bandes dichroïques situées vers :

245 nm
235 nm
et 200 nm

Les deux premières sont de signes opposés et d'intensité faibles

comme celles remarquées sur nos polychlorhydrates d'amines.

Ces deux auteurs attribuent ces transitions électroniques optiquement actives au chromophore thioéther.

B) Chromophore amine

Les spectres UV en solution aqueuse de quelques amines tertiaires simples ont donné les résultats suivants :

1) Dans l'éthylamine, la bande à 200 nm est attribuée à la transition $n \rightarrow \sigma^*$ du doublet libre de l'azote (54)

2) La triéthylamine montre une bande double d'absorption UV (54) située à 225 nm (de faible importance) et à 215 nm (plus intense). Par acidification de cette solution de triméthylamine, le spectre UV devient transparent au moins jusqu'à 208 nm (limite de l'appareil).

La capture du doublet libre par un proton se traduit donc par la disparition d'une bande importante vers 210 nm, ce que nous avons observé pour nos polyamines.

C) Conclusions

1) Pour le polychlorhydrate d'Et-Et,ESA dans l'eau, les trois bandes dichroïques situées à λ_i = 240 nm, λ_i = 217 nm et λ_i = 192 nm ont été attribuées aux transitions électroniques optiquement actives du chromophore thioéther puisque l'amine n'apparaît pas dans ce cas.

- La première à 240 nm à la transition $3p_{xS} \longrightarrow 3d_{yzS}$ du soufre par analogie au polysulfure de propylène (51)

2) Pour les poly Et-Et,ESA dans le dioxanne, les deux bandes dichroïques ont été attribuées :

- la première pour λ_i = 242 nm à la transition $3p_{xS} \longrightarrow 3d_{yzS}$ du chromophore thioéther,

- la seconde pour λ_i = 210 nm à la transition $n \longrightarrow \sigma^*$ résultant de la présence du doublet libre de l'amine.

3) Le passage de la forme polyamine (dioxanne) à la forme polychlorhydrate (eau) se traduit :

- par une inversion du signe de l'effet Cotton correspondant à la première transition du chromophore thioéther,
- par un déplacement de cet effet vers les faibles longueurs d'ondes,
- par la disparition de la bande $n \longrightarrow \sigma^*$ dans l'UV lointain due à la capture du doublet libre par un proton.

On remarque en outre que la disparition de la bande $n \longrightarrow \sigma^*$ a révélé la présence de deux autres transitions électroniques du chromophore thioéther. Ces transitions doivent également exister pour la forme polyamine, mais elles sont masquées par la bande $n \longrightarrow \sigma^*$ plus importante.

De plus, la disparition de cette bande de la forme amine à la forme chlorhydrate explique le passage de la D.R.O. complexe à la D.R.O. simple : les deux principales bandes restantes étant alors du même signe.

c) Calcul de la D.R.O. expérimentale à partir des courbes de D.C.

Nous avons indiqué dans l'introduction que la courbe réelle de D.C. pouvait être reliée à la courbe réelle de D.R.O. correspondante par l'intermédiaire des relations de KROENIG et KRAMERS.

Dans le cas de bandes dichroïques assimilables à des bandes gaussiennes, et en dehors des transitions électroniques, les relations réciproques du KROENIG et KRAMERS se réduisent à l'équation de DRUDE générale :

$$\left[\Phi\right]_{\lambda}^{t} \simeq \sum_{i=1}^{n} \frac{a_i \lambda_i^2}{\lambda^2 - \lambda_i^2} \qquad \text{(III-11)}$$

Nous avons donc calculé pour la longueur d'onde λ = 350 nm, la rotation molaire à partir des 3 bandes dichroïques accessibles du (-) poly Et-Et,ESA, HCl pour l'essai TAZ.TBG6 par cette relation.

Après avoir réalisé l'approximation gaussienne sur ces trois bandes, le calcul des forces rotationnelles R_i aux trois λ_i déterminées (240 nm, 216,5 nm et 192 nm) à partir de la relation (III-4) a donné les valeurs suivantes réunies dans le tableau XIII.

Tableau XIII - Forces rotationnelles calculées à partir des trois bandes dichroïques accessibles pour le polychlorhydrate de [thio (N-N-diéthyl aminométhyl)-1 éthylène] (essai TAZ.TBG 6)

Transition électronique λ_i (en nm)	θ_i	$\Delta\lambda_i$ (en nm)	R_i
240	- 300	13	- 20,0
216,5	+ 220	10,5	+ 13.2
192	- 220	12	-120,25

Compte tenu des effets Cotton connus, la relation générale (III-11) peut s'écrire, dans notre cas :

$$\left[\Phi\right]_{350} = \frac{a_1 \lambda_1^2}{\lambda^2 - \lambda_1^2} + \frac{a_2 \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_2^2} + \frac{a_3 \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_3^2} + \sum \frac{a_i \lambda_i^2}{\lambda^2 - \lambda_i^2}$$

(III-15)

A partir des valeurs de R_i du tableau, on trouve une rotation molaire calculée de :

$$\left[\Phi\right]_{350}^{calc.} = - 42°7$$

expérimentalement, à la même longueur d'onde, on trouve :

$$\left[\Phi\right]_{350}^{exp.} = + 305°$$

Il faut donc admettre que :

- les transitions électroniques optiquement actives du chromophore thioéther, les seules qui soient accessibles aux appareils de mesure, influencent relativement peu les dispersions.

- par l'effet dispersif, la D.R.O. dans le visible dépend principalement d'un ou de plusieurs effets Cotton situés dans la partie inaccessible du spectre correspondant vraisemblablement au squelette hydrocarboné du motif monomère. En effet, le λ_c de l'équation de DRUDE à un terme $\lambda_c \simeq 170$ nm est relativement proche des λ_c trouvés pour des poly α - oléfines $\lambda_c \simeq 165 \pm 10$ nm (55 - 56).

III-3 POLY THIO (N-R^1-N METHYL AMINOMETHYL)-1 ETHYLENE A CENTRES CHIRAUX DANS LA CHAINE LATERALE

a) Poly [thio (N-méthyl-N-sec-butyl aminométhyl)-1 éthylène]

A Polymère sous forme amine et sous forme chlorhydrate :

La figure 16 représente les courbes d'absorption dans l'UV et les courbes de D.R.O. de la polyamine aliphatique dans divers solvants organiques, et dans l'eau à l'état de polychlorhydrate.

1) Les spectres U.V., dans le dioxanne et le dichloro-1,2 éthane sont semblables et révèlent l'amorce d'un pic situé dans l'U.V. lointain au-dessous de 220 nm (limite imposée par les solvants employés). Par contre, le spectre du polychlorhydrate dans l'eau est très différent. Il apparaît une bande à 230 nm et l'amorce d'une bande plus intense au-dessous de 200 nm déjà observée pour le polymère racémique (chapitre I).

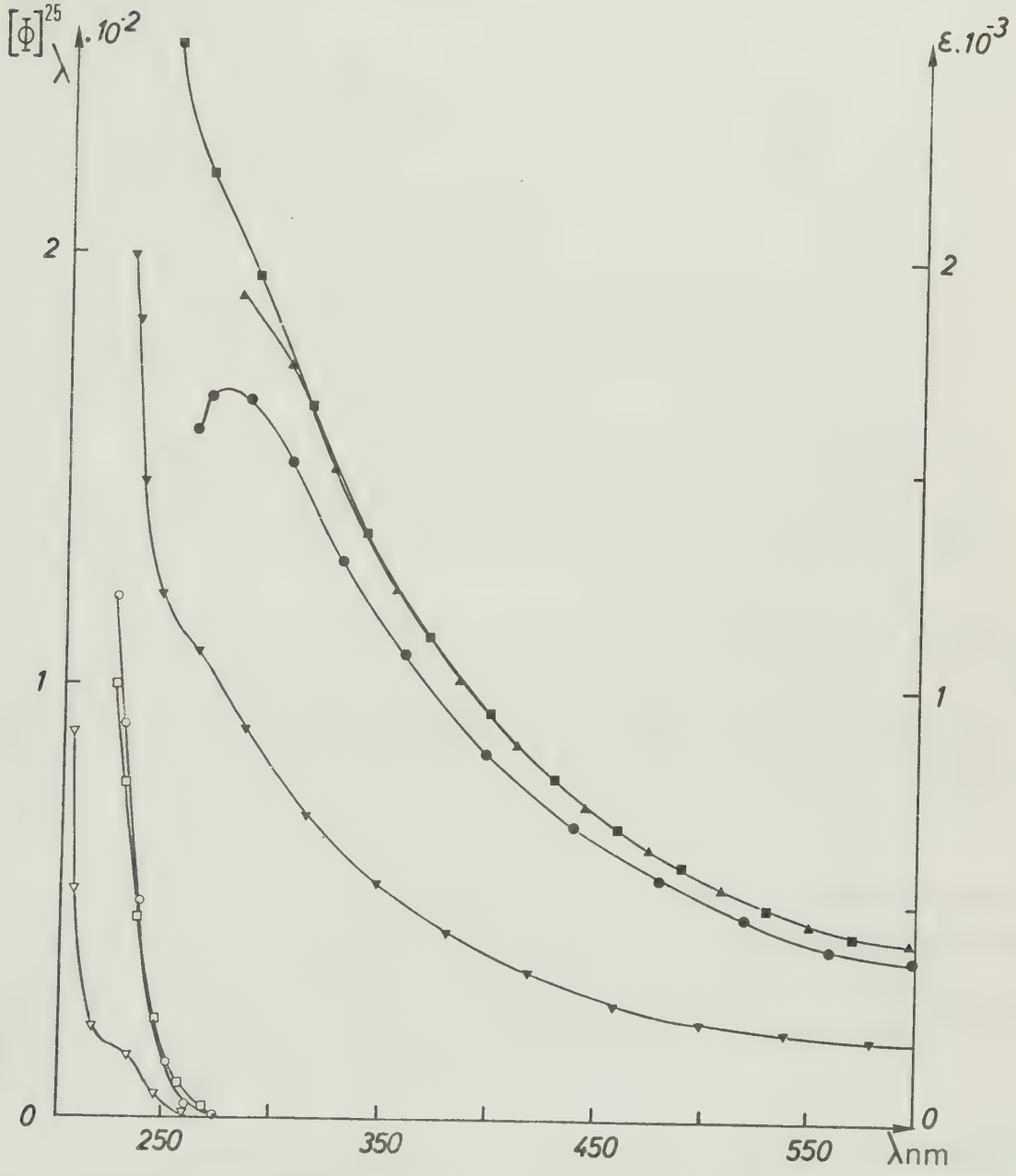


figure 16 : Spectres U.V. et courbes de D.R.O. du poly [thio(N-méthyl-N-sec-butyl aminométhyl)-1 éthylène] dans quelques solvants organiques et du chlorhydrate dans l'eau.

spectres U.V. : dioxanne ——— dichloro-1,2 éthane ———
eau

courbes de D.R.O. : dioxanne ——— dichloro-1,2 éthane ———
benzène ——— eau ———

2) Dans la zone spectrale extérieure aux effets Cotton, comprise entre 300 et 600 nm, la D.R.O. en milieu organique dépend très peu du solvant comme le montrent les courbes dans le dioxanne, le dichloro-1,2 éthane et le benzène, contrairement à ce qui a été observé sur la D.R.O. des poly Et-Et,ESA.

Les rotations molaires dans un même solvant sont moins élevées dans le poly Me-^{s}Bu, ESA que dans le poly Et-Et,ESA bien que la pureté optique du monomère de départ soit élevée, ce qui n'est pas le cas pour Et-Et,ESA quel que soit l'échantillon considéré.

Les courbes de D.R.O. dans un même solvant sont indépendantes du système d'amorçage $ZnEt_2$/MeOH et $ZnEt_2/H_2O$.

Dans la région 260-280 nm, l'écart plus grand existant entre ces trois courbes et la forme des courbes, résultent vraisemblablement de la présence d'un effet Cottonnégatif dans cette région du spectre.

La modification du spectre U.V. pour le passage de la polyamine (solvants organiques) au polychlorhydrate (H_2O) ne se traduit ici que par une diminution des rotations optiques alors qu'on observe une inversion dans le cas de la polyamine Et-Et,ESA à C asymétrique sur la chaine principale.

En appliquant l'équation de DRUDE à un terme aux différentes courbes de D.R.O., on constate dans la fig. 17 que la poly Me-^{s}Bu,ESA donne des D.R.O. complexes tandis que son polychlorhydrate donne une D.R.O. simple. Les constantes A et λ_c de DRUDE déterminées à partir de ces courbes sont données dans le tableau XIV .

La quaternarisation de la fonction amine des chaînes latérales se répercute sur la nature de la D.R.O. de cette polyamine.

La constante λ_c = 148 nm obtenue pour le polychlorhydrate est du même ordre de grandeur que celle observée pour des polyoléfines à centre chiral dans la chaine latérale (57) ce qui permet de supposer que la D.R.O. du polychlorhydrate dépend principalement des transitions électroniques liées au squelette hydrocarboné du motif monomère.

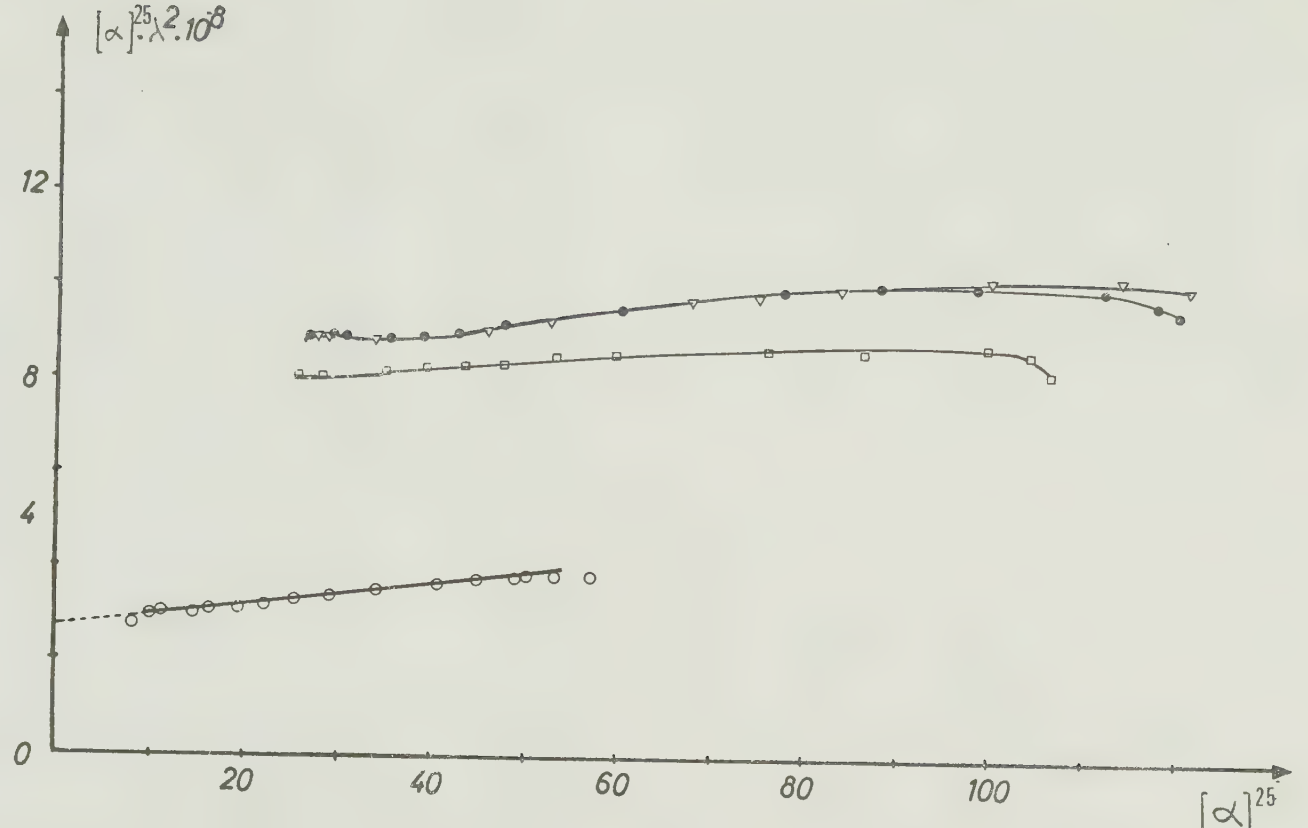


figure 17 : Applications de l'équation de Drude à un terme aux D.R.O. du poly [thio(N-méthyl-N-sec-butyl aminométhyl)-1 éthylène] dans différents solvants organiques et de son chlorhydrate dans l'eau.

dioxanne ▽——▽ benzène ●——● dichloro-1,2 éthane □——□ eau ○——○

Tableau XIV - Constantes A et λ_c de l'équation de DRUDE à un terme appliquée aux D.R.O. des poly -(Me-sBU,ESA) en solution dans divers solvants et de son chlorhydrate dans l'eau.

Polymère	Solvant	A. 10^8 (deg. $cm^{-4}.dg^{-1}$)	λ_c (en nm) a)
Poly (+)Me-sBu, ESA	benzène	complexe	
	dioxanne	complexe	
	dichloro-1,2 éthane	complexe	
Poly (+)Me-sBu, ESA, HCl	H_2O	+ 2,7	148

a) entre 600 et 300 nm

3) Les courbes de D.C. de la poly Me-sBu,ESA dans le dioxanne et de son polychlorhydrate en milieu aqueux représentées sur la fig. (18) confirment les résultats de la D.R.O.

- Pour le polychlorhydrate dans l'eau, l'effet Cotton à 230 nm qui se manifeste sur les courbes de D.R.O. et que l'on peut attribuer à la transition électronique $3\,P_{xS} \rightarrow 3\,d_{yzS}$ du soufre dans le groupe thioéther est optiquement active et de signe négatif. Sa force rotationnelle est plus faible que celle de son homologue dans le polysulfure de propylène (51) et même dans la polyamine stéréoélue Et-Et,ESA où la pureté optique est certainement inférieure.

Si le centre chiral de la chaine latérale oriente l'ouverture du cycle asymétriquement pendant la polymérisation, cet effet Cotton peut résulter de l'influence de ce centre asymétrique mais aussi de celui de la chaîne principale comme pour le polyméthylthiiranne ou le poly Et-Et,ESA.

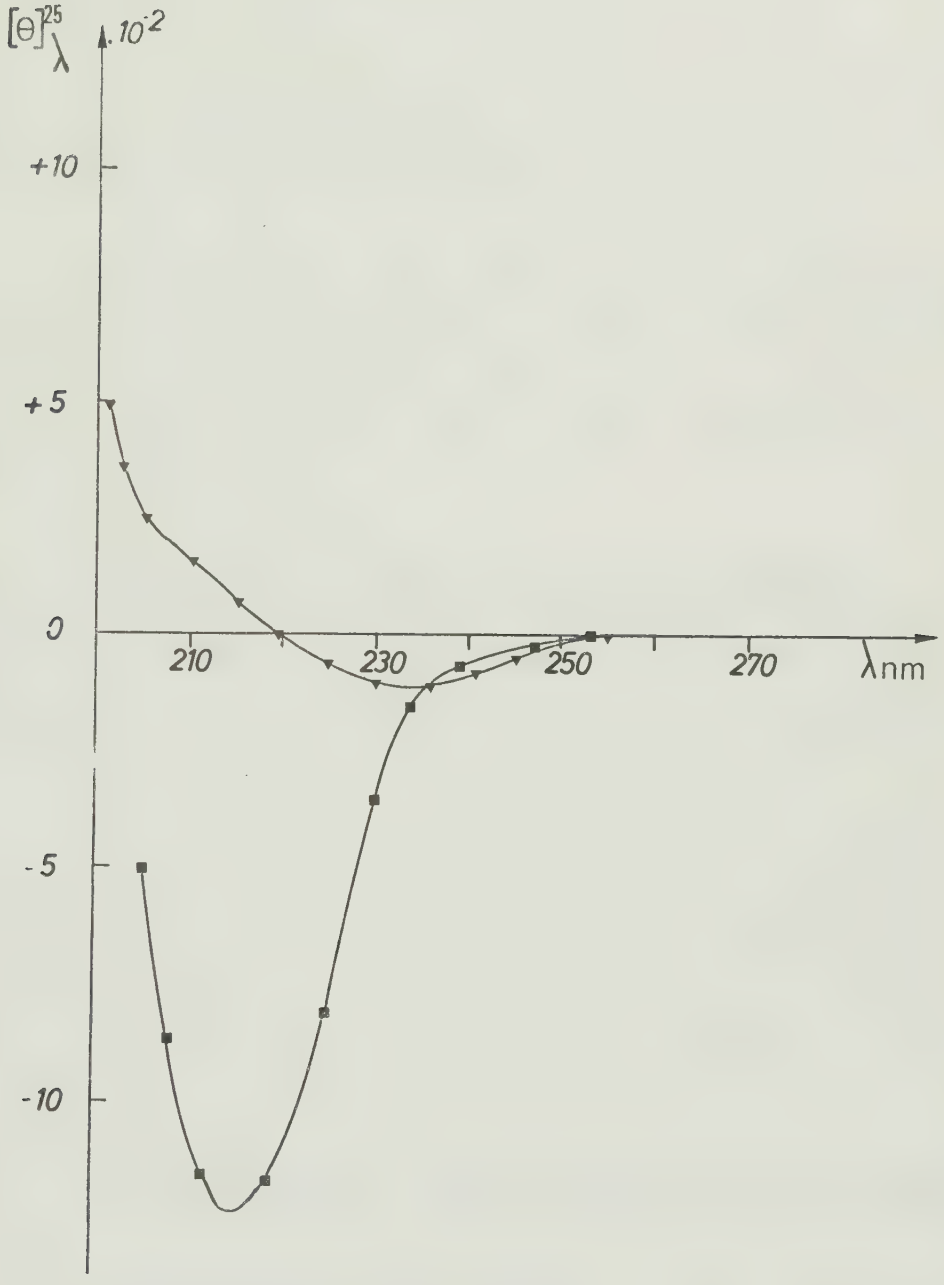


figure 18 : Courbes de D.C. du poly[thio(N-méthyl-Nsec-butyl aminométhyl) -1 éthylène]dans le dioxanne et de son chlorhydrate dans l'eau.

dioxanne ■——■ eau ▼——▼

Dans le cas, où il n'y a pas ouverture asymétrique, cet effet ne traduit pratiquement que l'asymétrie du groupé latéral en considérant, en première approximation, l'existence d'une compensation interne due à la distribution peu différente de 50-50 des deux configurations possibles au niveau des centres chiraux de la chaine principale.

Les forces rotationnelles faibles observées pour les transitions électroniques du chromophore thioéther de poly Me-sBu,ESA paraissent en accord avec cette seconde interprétation.

Une confirmation devrait être obtenue en favorisant l'une des configurations du centre chiral de la chaine principale par polymérisation stéréoélective du monomère Me-sBu ,ESA. Les forces rotationnelles liées au chromophore thioéther devraient alors augmenter notablement. Ceci sera réalisé ultérieurement.

- Pour la forme polyamine libre, dans le dioxanne, l'effet Cotton négatif à 230 nm est masquée sous une bande dichroïque également négative pour λ_i = 215 nm qui est beaucoup plus importante. En accord avec la comparaison de l'activité optique des modèles réalisée précédemment, on peut l'attribuer à la transition n $\longrightarrow$ σ^* du doublet libre de l'azote.

Il faut remarquer que cette bande à 215 nm, liée à un chromophore proche du centre chiral a une amplitude de - 1250°, du même ordre de grandeur que celle observée pour les poly Et-Et,ESA optiquement actives. La différence de comportement des deux chromophores amine et thioéther est en accord, au moins qualitativement, avec l'éloignement de ce dernier par rapport au centre chiral.

B Conclusions

La quaternarisation de la polyamine par HCl s'accompagne de :

1) la disparition de la transition n $\longrightarrow$ σ^* vers l'U.V. lointain, expliquant ainsi le passage du D.R.O. complexe à une D.R.O. simple.

2) la mise en évidence de trois transitions optiquement actives pour λ_i = 235 nm, λ_i = 210 nm environ et λ_i au dessous de 200 nm. Le premier effet Cotton négatif et les deux autres positifs ont été attribués au chromophore thioéther comme dans le cas du poly Et-Et,ESA.

3) Contrairement au poly Et-Et,ESA optiquement actif, la quaternarisation n'inverse pas le signe de la première transition (λ_i = 235 nm) accessible du thioéther.

b) POLY[THIO (N-METHYL-N (-PHENYL-1 ETHYL)AMINOMETHYL)-1 ETHYLENE]

1) Les spectres U.V. et les courbes de D.R.O. de la poly (Me-Phenet,ESA) dans des solvants organiques,et de son polychlorhydrate dans l'eau sont représentés dans la figure 19.

Certains résultats sont analogues à ceux observés pour la polyamine aliphatique P, Me-sBu,ESA :

- Indépendance vis à vis du solvant (en milieu organique) des conditions de polymérisation (même comportement pour les amorceurs $ZnEt_2/H_2O$ et $ZnEt_2$/MeOH)

- Diminution des rotations optiques pour le polychlorhydrate dans l'eau.

Toutefois, on distingue l'originalité due à la présence des chromophores aromatiques :

- le passage à la forme chlorhydrate se traduit par une modification du spectre U.V. qui fait apparaître la transition ^1L_b vers 260 nm environ et la structure fine qui lui est associée. Ce spectre est identique à celui du polymère dérivé du monomère racémique correspondant (chap. I).

- Par spectropolarimétrie en milieu organique, on n'observe pas d'effet Cotton très net à ce niveau, mais on devine néanmoins la structure fine sous la forme de petites vagues sur la courbe de D.R.O. en particulier dans le dichloro-1,2 éthane. La transition ^1L_b est alors peu optiquement active.

On retrouve un résultat analogue à celui observé pour la L-phénylalanine dont le chromophore aromatique monosubstitué est pratiquement inactif au niveau de la transition ^1L_b (58).

Ceci n'est plus valable pour le polymère sous forme chlorhydrate qui présente la manifestation d'un effet Cotton très net à 260 nm environ. La quaternarisation des fonctions amines se répercute donc sur les transitions électroniques du chromophore aromatique proche.

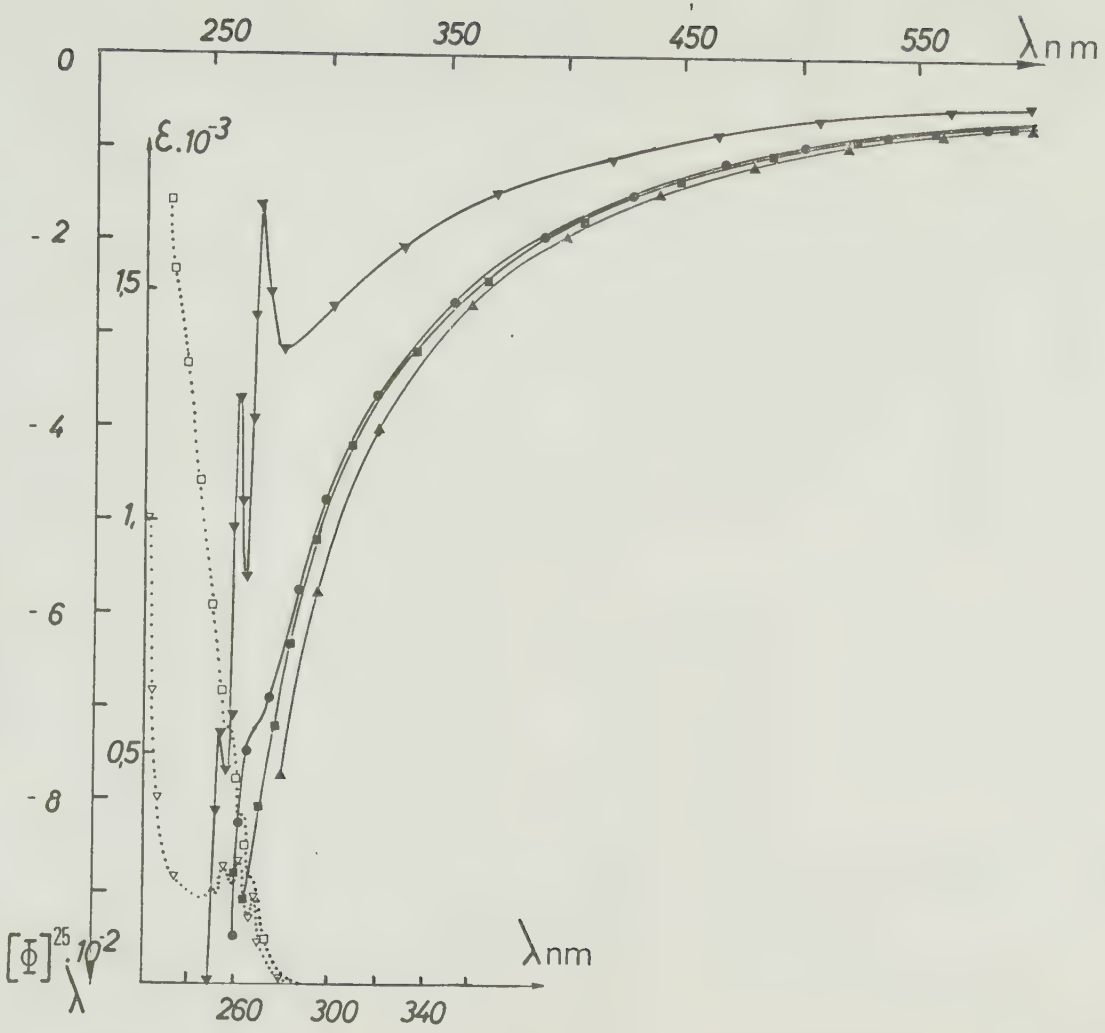


figure 19 : Spectres U.V. et courbes de D.R.O. du poly [thio(N-méthyl-N(phényl-1 éthyl) aminométhyl)-1 éthylène] dans quelques solvants organiques et de son chlorhydrate dans l'eau.

spectres U.V. dioxanne —□—□— eau —▽—▽—

D.R.O. dioxanne —■—■— benzène —▲—▲— dichloro-1,2 éthane —●—●— eau —▼—▼—

En appliquant l'équation de DRUDE à un terme aux différentes courbes de D.R.O. (fig. 20)on constate que toutes les D.R.O. sont simples. Les valeurs des constantes A et λ_c déduites de l'équation de DRUDE sont données dans le tableau XV.

Tableau XV - Constantes A et λ_c déduites des courbes de D.R.O. du poly [thio(N-méthyl-N-(phényl-1 éthyl) aminométhyl)-1 éthylène] .

Polymère	Solvant	A. 10^8 (deg. cm^4. dg^{-1})	λ_c (en nm) a)
Poly (-) Me-Phenet, ESA	benzène	- 10,5	221
	dioxanne	- 10,0	221
	dichloro-1,2 éthane	- 10,0	221
Poly (-) Me-Phenet, ESA, HCl	H_2O	- 6,15	195

a) entre 600 et 300 nm environ

Les résultats amènent plusieurs constatations :

- Pour la polyamine, la valeur de la constante empirique λ_c = 221 nm permet de penser que la D.R.O. dans le visible dépend principalement de la transition ^1L_a du chromophore aromatique généralement située aux environs de 200-220 nm.
Cette influence prédominante peut s'expliquer par la proximité du centre chiral situé dans la chaîne latérale.

- La variation de λ_c qui passe de 221 nm pour la forme polyamine en milieu organique à λ_c = 195 nm pour la forme polychlorhydrate dans l'eau montre que la quarternarisation de l'azote modifie les effets Cotton

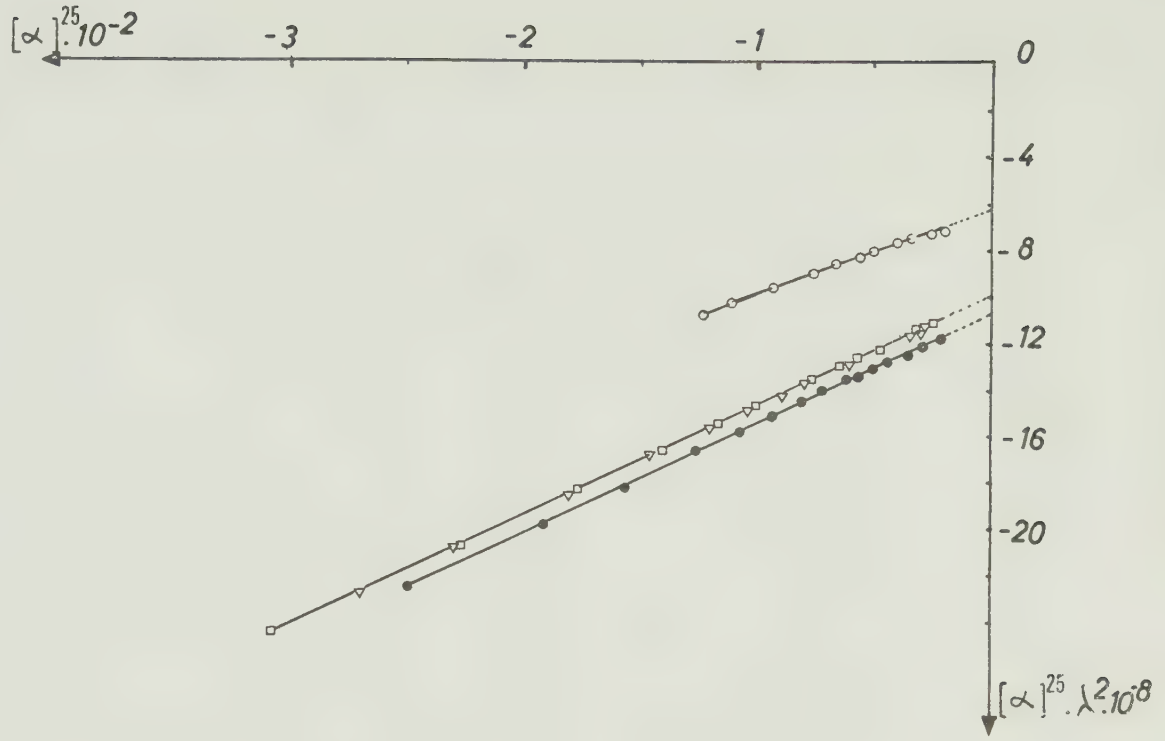


figure 20 : Application de l'équation de Drude à un terme aux D.R.O. du poly [thio(N-méthyl-N(phényl-1 éthyl) aminométhyl)-1 éthylène] dans quelques solvants organiques et de son chlorhydrate dans l'eau.

dioxanne ▽——▽ benzène ●——● dichloro-1,2 éthane □——□ eau ○——○

comme pour la polyamine aliphatique P, Me-sBu,ESA.

- La présence d'un substituant aromatique à la place du substituant aliphatique dans le groupe aminé latéral se traduit par une augmentation de la constante A si l'on compare avec le poly Me-sBu,ESA.

2) les courbes de D.C. de la poly Me-Phenet, ESA dans le dioxanne et de son polychlorhydrate dans l'eau sont représentées dans la figure 21.

- Pour la polyamine, le D.C. résulte de la superposition de plusieurs transitions électroniques optiquement actives, toutes négatives, qu'on peut difficilement décomposer, excepté la bande à 260 nm attribuée à la transition ^1L_b du groupe phénylé. La force rotationnelle de cette dernière est faible par rapport à celles des autres transitions, c'est ce qui explique qu'elle apparaisse si peu sur les courbes de D.R.O.

- Le passage à la forme polychlorhydrate se traduit par une modification importante du spectre qui fait apparaître :

. vers 260 nm, une bande positive à structure fine liée à la transition ^1L_b aromatique,

. vers 230 nm, la première transition électronique $3p_{xS} \longrightarrow 3d_{yzS}$ du soufre dans le groupe thioéther sous la forme d'une bande négative, peu importante.

. une bande dichroïque négative pour λ_i = 213 nm attribuée soit à la transition ^1L_a du chromophore aromatique, soit plus probablement à la superposition de 2 transitions, l'une négative due au chromophore phénylé, l'autre positive ou négative due au chromophore thioéther, compte tenu de la forme particulière de la courbe.

. une bande négative au dessous de 200 nm, qui est de loin la plus importante. Elle peut résulter aussi de la somme de 2 bandes négatives, l'une due à la transition ^1B_a du chromophore aromatique la deuxième au chromophore thioéther sans que l'on puisse préciser davantage.

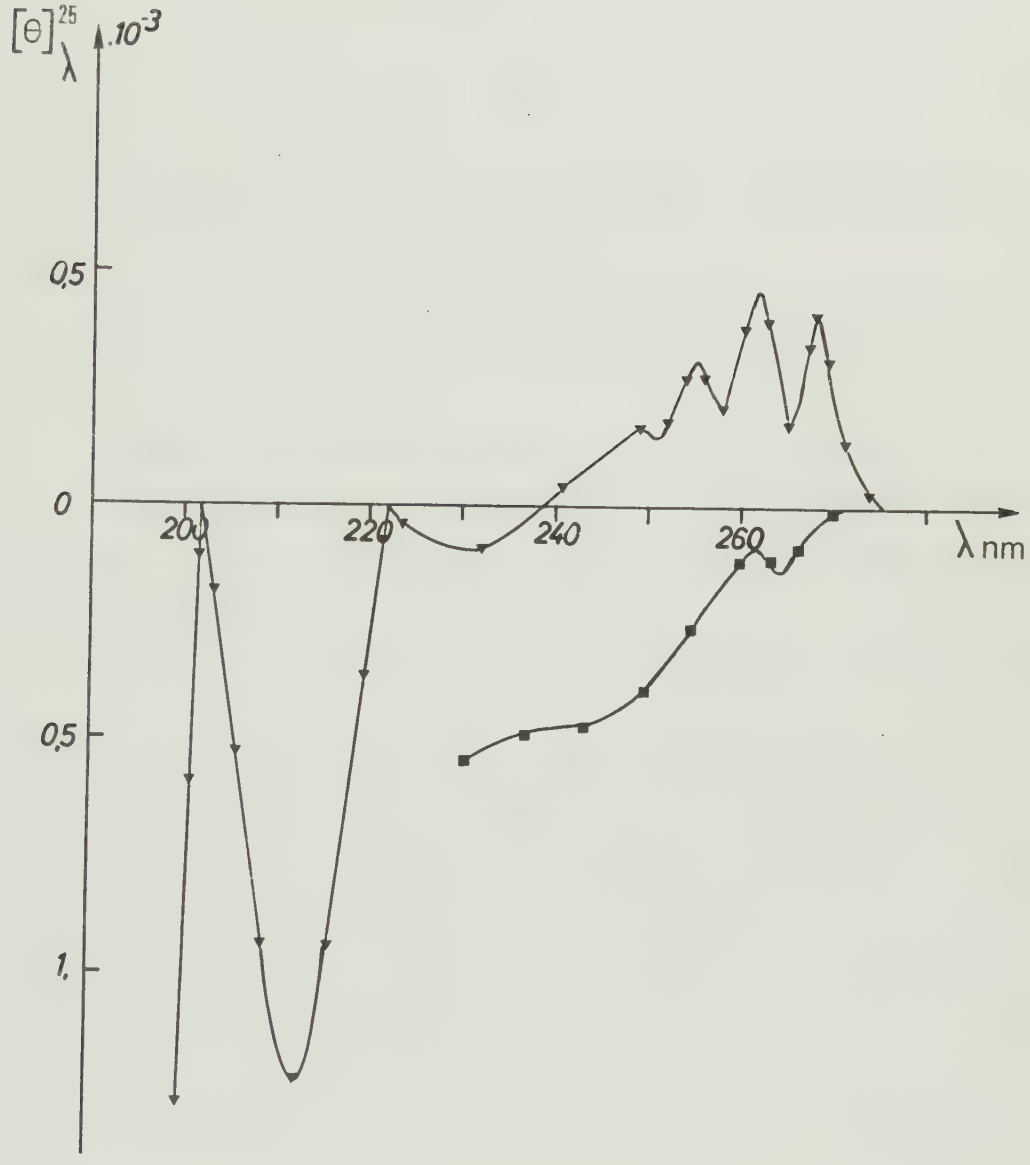


figure 21 : Courbes de D.C. du poly [thio(N-méthyl-N(phényl-1 éthyl) méthylamino)-1 éthylène] dans le dioxanne et de son chlorhydrate dans l'eau.

dioxanne ■——■ eau ▼——▼

L'étude de l'activité optique par spectropolarimétrie et D.C. comparée aux spectres U.V. a fait ressortir les résultats suivants :

a) Poly [thio (N-N-diéthyl aminométhyl)-1 éthylène]

La présence d'un centre chiral sur la chaîne principale induit une activité optique sur les chromophores thioéther et amine

La quaternarisation par HCl du groupe aminé s'accompagne de modifications importantes des différents spectres :

- inversion des rotations molaires dans la zone extérieure aux effets Cotton.

. passage d'une D.R.O. complexe à une D.R.O. simple.

. Disparition de la transition $n \rightarrow \sigma^*$ du chromophore amine dans l'U.V. lointain, qui laisse apparaître trois bandes optiquement actives attribuées au chromophore thioéther.

. inversion de signe de la transition pour λ_i = 240 nm du thioéther.

Le calcul de la rotation molaire à partir des trois bandes dichroïques accessibles du polychlorhydrate de (-) Et-Et,ESA (essai TAZ 6) par la relation de KROENIG KRAMERS simplifiée aux bandes gaussiennes montre que ces transitions influencent relativement peu l'activité optique du polymère. Cette activité optique dépend principalement des transitions électroniques inaccessibles dues vraisemblablement aux chromophores du squelette hydrocarboné et amine.

b) Poly [thio (N-R^1 - N -méthyl aminométhyl)-1 éthylène]

La présence d'un carbone asymétrique sur la chaîne latérale induit une activité optique importante sur les chromophores amine et aromatique (mise en évidence des transitions ^1L_a, ^1L_b et ^1B_a du chromophore aromatique pour la forme polychlorhydrate) mais faible sur le chromophore thioéther, car trop éloigné ;

Par ailleurs, on peut négliger l'influence du carbone chiral de la chaîne principale.

Comme pour les poly Et-Et,ESA, le passage de la forme amine (solvants organiques) à la forme polychlorhydrate modifie les spectres UV, D.R.O. et D.C. mais les variations observés sont plus faibles :

- les rotations molaires ne sont que diminuées
- pas d'inversion de signe pour le premier effet Cotton accessible du groupe thioéther (poly Me-sBu,ESA)

Le changement de substituant sur l'azote comme la réaction chimique engageant le doublet libre entraine une modification de l'activité optique.

Le marquage des macromolécules polyamines par les centres chiraux situés dans la chaîne principale ou dans les chaînes latérales doit permettre l'étude des propriétés chimiques (ionisation, complexation, etc...) liées à la présence des groupes amine à l'aide de l'activité optique conformément au but que nous nous étions fixé.

C H A P I T R E IV

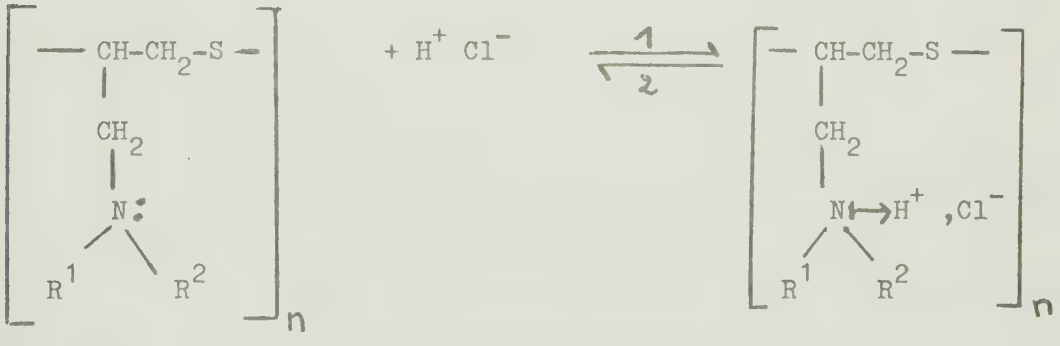
COMPORTEMENT POLYELECTROLYTIQUE ET ACTIVITE OPTIQUE DES POLYAMINO METHYL THIIRANNES QUATERNARISES PAR DES PROTONS

IV-1 INTRODUCTION

Les polyamines que nous avons préparées sont constituées d'une chaîne macromoléculaire de type poly thio-éthylène et de groupements latéraux hydrocarbonés renfermant un atome d'azote engagé dans une fonction amine.

Dans l'eau, le doublet libre peut fixer un proton et conduire à un polycation soluble.

Cette réaction de protonation que l'on peut également considérer comme une quaternarisation de la fonction amine, s'effectue selon l'équilibre (1) :



Les chaînes deviennent chargées et leurs solutions présentent alors les propriétés caractéristiques des polyélectrolytes.

Toutefois ces chaînes ne se solubilisent que pour des concentrations élevées d'acide . C'est pour cette raison que nous avons toujours étudié l'équilibre inverse : neutralisation par une base forte qui s'accompagne d'une déprotonation des polychlorhydrates d'amine, préparés d'après les méthodes décrites dans les chapitres I et II.

Cette méthode est celle rencontrée dans la littérature pour l'étude des polychlorhydrates d'amines faibles (59) (60).

Dans ces conditions, la réaction a lieu selon l'équilibre (2) suivant :

$$PH^+, Cl^- + OH^- (B^+) \rightleftharpoons P + H_2O + Cl^- + (B^+)$$

Les solutions contiennent alors les espèces suivantes en équilibre :

- des chaînes partiellement protonées "PH^+, Cl^-——P ", le sel $B^+ Cl^-$ et des protons H^+.

On définit le degré de déprotonation α^* par l'expression

$$\alpha^* = \frac{C_P}{C^o_{PH^+, Cl^-}} \qquad (IV-1)$$

où $C^o_{PH^+, Cl^-}$ est la concentration molaire en motifs protonés initialement.

- C_P la concentration molaire en motifs non ionisés restant en solution.

- Le taux de neutralisation $\bar{\alpha}$ par la relation suivante :

$$\bar{\alpha} = \frac{C_{KOH}}{C^o_{PH^+, Cl^-}} \qquad (IV-2)$$

où C_{KOH} représente le nombre d'équivalents de base ajoutée

Pour les polyélectrolytes synthétiques stéréoirréguliers, la protonation des sites amines tertiaires conduit à :

- des observations globales (potentiométrie-viscosimétrie) qui font intervenir l'ensemble de la macromolécule,

- et des observations particulières localisées sur les sites isolés qui interviennent directement sur les chromophores (absorption U.V., activité optique).

1) Potentiométrie :

La neutralisation de PH^+,Cl^- s'effectue par une succession d'états d'équilibre dans lesquels la macromolécule devient un copolymère constitué de motifs amine tertiaire et de motifs quaternarisés en proportions variables :

$$PH^{(\nu)+} \rightleftharpoons PH^{(\nu-1)+} + H^+$$

$$PH^+ + (\nu - 1)\, H^+ \rightleftharpoons P + \nu\, H^+$$

où ν est le nombre total de sites ionogènes présents sur une chaîne, dont chacun est caractérisé par une constante apparente K_a :

$$K_a = \frac{(H^+)\,\alpha^*}{1-\alpha^*} \qquad \text{(IV-3)}$$

$$\text{et } pK_a = pH + \log \frac{1-\alpha^*}{\alpha^*} \qquad \text{(IV-4)}$$

Les sites ionisés créent une atmosphère électropositive d'autant plus intense qu'ils sont plus nombreux. Ce potentiel électrostatique qui s'établit localement le long des chaînes rend de plus en plus difficile la protonation et inversement de plus en plus facile la déprotonation : ainsi, contrairement aux constantes d'ionisation des petites molécules, K_a est fonction du degré d'ionisation.

KATCHALSKY et SPITNIK (61) ont proposé de décrire empiriquement les courbes de neutralisation d'un polyacide conjugué par la relation d'HENDERSON-HASSELBACH modifiée.

$$pH = pK_a + n \log \frac{\alpha^*}{1-\alpha^*} \qquad \text{(IV-5)}$$

où n et pK_a sont des paramètres ajustables qui dépendent en particulier de la force ionique et de la concentration en polymère.

Cette relation est généralement satisfaite pour $0,1 < \alpha^* < 0,9$.

Des calculs thermodynamiques sur lesquels nous ne nous étendrons pas ici, conduisent à l'équation générale de neutralisation d'un polyacide(62)

$$PH = pK_o - \log \frac{1-\alpha^*}{\alpha^*} + \frac{0,434}{RT}\left(\frac{\partial\, Gel}{\partial z}\right) \qquad \text{(IV-6)}$$

La résolution de cette équation nécessite la connaissance de l'excès d'enthalpie libre électrostatique en fonction du nombre Z de charges portées par la chaîne $\left(\frac{\partial G_{el}}{\partial Z}\right)$.

L'exploitation théorique de cette équation n'a été réalisée, jusqu'à présent, que pour des modèles simples à symétrie sphérique(63) ou cylindrique (64).

Pour les polyélectrolytes synthétiques et linéaires à chaînes flexibles, il est difficile d'utiliser la relation (IV-6) et on se limite généralement à l'équation d' HENDERSON-HASSELBACH.

2) Viscosimétrie :

En solution aqueuse, l'ionisation provoque une extension des chaînes macromoléculaires beaucoup plus importante que celle correspondant au polymère en milieu non dissociant. Cet effet est provoqué par la répulsion électrostatique des charges portées par les sites ionisés ; les volumes hydrodynamiques mesurés sont toujours très élevés.

Il est cependant possible de diminuer ou même de supprimer l'effet des forces de répulsion :

- par addition d'un sel qui fait écran entre les charges ; on tend dans ce cas vers le comportement d'un polymère non chargé.
- par déprotonation dans le cas d'une polybase faible.

Par ailleurs, la dilution (en l'absence de sel) favorise l'extension des chaînes, les contre-ions s'éloignent des sites, ce qui augmente les répulsions de charge. Cette extension se traduit par un accroissement de viscosité caractéristique des polyélectrolytes (65)

3) Activité optique

A la suite des nombreux travaux réalisés sur les biopolymères, il est connu depuis longtemps que l'activité optique des polyélectrolytes stéréoréguliers, tels que le polyacide glutamique, capables de prendre des conformations préférentielles rigides en solution dépend principalement de l'équilibre de ces conformations avec les formes désordonnées ou "pelotes statistiques".

Pour les électrolytes stéréoirréguliers dont les conformations quoique variables sont toujours sous forme de pelotes statistiques, VERT (66) a montré que l'activité optique dépend principalement du motif monomère. Les changements de l'équilibre conformationnel ne se répercutent alors que par l'intermédiaire des unités de répétition sans que la macromolécule dans son entier intervienne notablement.

Dans ces conditions, l'activité optique de la macromolécule ressemble beaucoup à celles de molécules modèles ; notamment, la modification des effets Cottonne dépendent alors que de l'ionisation, des effets de solvants ou d'interactions chimiques avec les ions et les autres constituants des solutions.

La variation des paramètres spectrophotomètriques des macromolécules (pouvoir rotatoire spécifique résiduel ou ellipticité résiduelle et dans une moindre mesure coefficient d'absorption résiduel) en fonction du degré de neutralisation présente toutefois une particularité par rapport à celle des molécules modèles : elle n'est pas linéaire.

On peut y voir au moins deux raisons (67 - 68) :

- l'absence d'une constante d'ionisation entre deux espèces, l'une ionisée l'autre non ionisée, bien définie.
- l'influence mutuelle des unités ionisées et non ionisées voisines sur leurs paramètres spectrophotométriques respectifs.

Ces deux raisons conduisent à considérer l'existence de plus de deux espèces optiquement actives ce qui peut expliquer la déviation par rapport à la loi d'additivité appliquée aux deux seules formes : ionisée et non ionisée.

Dans ce chapitre, nous avons étudié, tout d'abord le comportement polyélectrolytique des polyamines par potentiométrie et par viscosimétrie. Compte tenu de l'insolubilité qui apparaît rapidement avec la déprotonation, nous nous sommes plus particulièrement attachés à expliquer l'existence du palier de potentiel observé sur les courbes de neutralisation et à déterminer des conditions qui permettent l'étude de l'activité optique dans une zone de $\bar{\alpha}$ suffisamment large pour pouvoir exploiter les résultats.

Enfin, nous avons étudié la variation de l'activité optique de la polyamine optiquement active la plus favorable : la poly thio -(N-N-diéthyl amino méthyl-)-1 éthylène.

IV-2 ETUDE POTENTIOMETRIQUE

a) Dans l'eau

L'étude a été réalisée sur le polychlorhydrate d'Et-Et,ESA racémique polymérisé par le système amorceur $ZnEt_2/MeOH$ (η_i = 0,62 ($100cm^3.g^{-1}$) dans le benzène.)

A) Description de la courbe de neutralisation

Une suspension de polyamine dans l'eau peut être neutralisée par HCl mais les échanges ioniques sont lents et la solubilisation n'apparaît qu'en excès d'acide, au-delà de l'équivalence stoechiométrique.

Nous avons donc toujours opéré en retour en neutralisant les chlorhydrates de polyamines par KOH ($\bar{\alpha}$ = 0 pour la forme $P^+ Cl^-$ et $\bar{\alpha}$ = 1 pour la forme P)

Le titrage potentiométrique du polychlorhydrate d'Et-Et,ESA par KOH (dans KNO_3 0,025M) est représenté sur la figure 22.

On remarque un palier pour $0,1 < \bar{\alpha} < 0,9$ qui correspond au caractère turbide de plus en plus prononcé de la solution.

L'équivalence se situe pour $\bar{\alpha}$ = 0,95 car la polyamine s'agglomèrant subitement, les échanges ioniques sont alors défavorisés.

Il est difficile de déceler à l'oeil le seuil de précipitation en raison de la concentration peu élevée en polymère ($Cp = 5.10^{-3}M$). Nous avons donc réalisé un titrage turbidimétrique à λ = 350 nm (loin des bandes d'absorption des chromophores), parallèlement au titrage potentiométrique (fig. 22).

Le seuil de précipitation correspond à une augmentation de la densité optique pour $\bar{\alpha}$ = 0,1 alors que le trouble n'est décelable à l'oeil que pour $\bar{\alpha}$ = 0,15.

La turbidité augmente avec le taux de neutralisation jusqu'à $\bar{\alpha}$ = 0,95, la floculation provoquant ensuite une diminution de la densité optique.

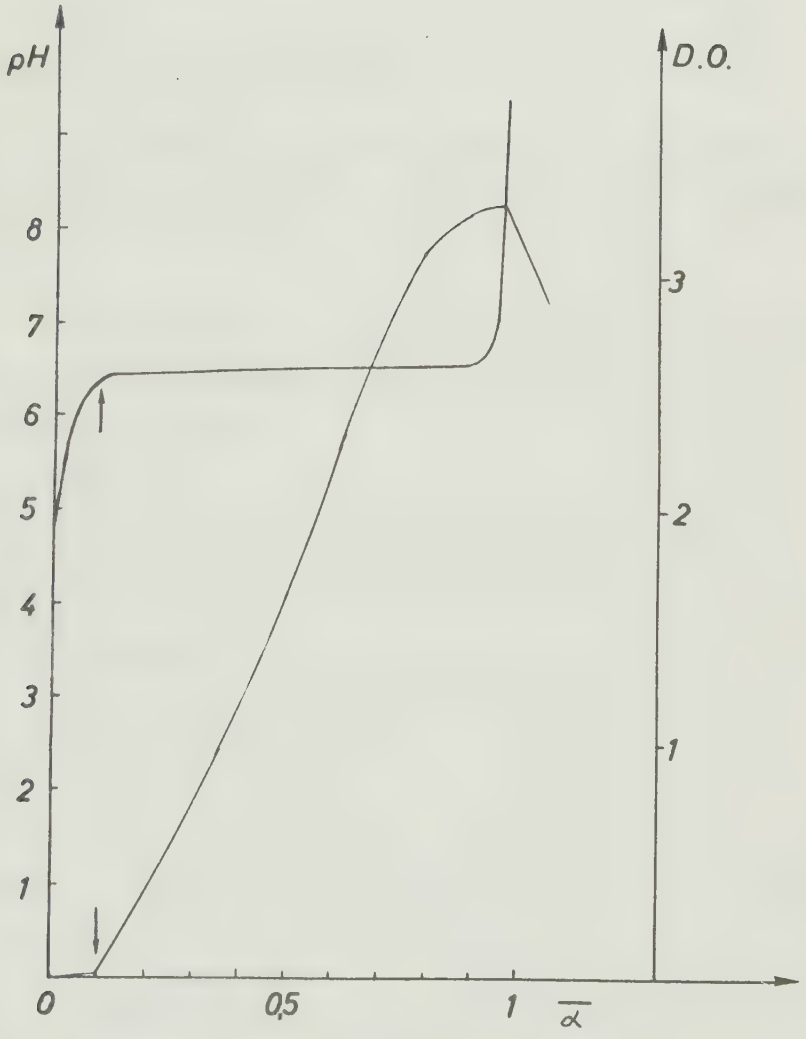


Figure 22 : Titrages potentiométrique et turbimétrique par KOH du poly [thio (N-N-diéthyl aminométhyl)-1 éthylène] , en milieu KNO_3 0,025 M. ($C_p = 5.10^{-3}$ M)

B) Etude de la courbe de neutralisation :

Le phénomène de séparation de phases qui se produit au cours des titrages potentiométriques soulève les problèmes suivants :

- La relation d'HENDERSON-HASSELBACH applicable en milieu homogène peut-elle rendre compte du palier de précipitation ?
- Par ailleurs, il faut déterminer la nature de l'espèce qui précipite (soit des chaînes de polyamine, soit des chaînes de polychlorhydrate partiellement neutralisées).

Ce phénomène de précipitation a déjà été signalé (69) et étudié par LINDERSTRØM-LANG et GRONWALL (70 - 71 - 72) et plus récemment par SHATKAY et MICHAELI (60).

Ces derniers ont montré pour le polychlorhydrate de diéthylaminoéthylméthacrylate (DEAEM,HCl) que l'on pouvait respectivement traiter la courbe de neutralisation :

d'une part :

- par l'équation d'HENDERSON-HASSELBACH pour l'intervalle où le polymère reste entièrement en solution .

d'autre part:

- par l'équation de LINDERSTRØM-LANG, qu'ils ont modifié, pendant le palier de précipitation.

$$pH - pH_{(pp)} = -\frac{1}{\langle P \rangle} \int_{Cm\ (pt\ de\ pp.)}^{Cm} \frac{1}{1-\bar{\alpha}^*}\, d \log Cm \qquad (IV\text{-}7)$$

où $pH_{(pp)}$ représente le pH au seuil de précipitation

$\langle P \rangle$ le degré moyen de polymérisation du polymère restant en solution.

Cm la concentration par motif restant en solution

$(1 - \bar{\alpha}^*)$ le degré de protonation en solution

et $\bar{\alpha}^*$ le nombre moyen de sites non protonés ou degré de déprotonation du polymère.

Cette équation n'est valable qu'en présence de sel qui maintient constant les coefficients d'activité.

La polydispersité des chaînes intervient dans le terme $\langle P \rangle$. SHATKAY et MICHAELI ont en effet montré expérimentalement que les masses les plus élevées précipitaient les premières, pendant l'addition de KOH; $\langle P \rangle$ a donc tendance à diminuer.

Dans notre cas, la description du système pendant le palier de précipitation nécessite d'abord la détermination de la nature de l'espèce qui précipite.

1) Détermination expérimentale de la nature du précipité :

On a préparé des échantillons de poly Et-Et,ESA ($Cp = 5.10^{-3}$ M) à divers taux de neutralisation par KOH, dans le milieu KNO_3 0,025M

Après équilibre, on a effectué les opérations suivantes :

- mesure du pH de la solution en équilibre avec le précipité,
- séparation des deux phases par agitation intense pendant une douzaine d'heures pour permettre la floculation du polymère,
- après centrifugation, on dose les chlorures restants dans la solution par argentimétrie,
- on sèche et pèse le précipité.

Les résultats correspondants aux dosages des chlorures restants dans la solution figurent dans le tableau XVI.

Quel que soit le taux de neutralisation, la concentration en chlorures dans la solution reste constante et égale à la concentration initiale en polychlorhydrate. Le précipité est donc constitué uniquement de polymère sous forme amine entièrement déprotonée (donc à taux de neutralisation 1).

Ceci implique que les sites restants en solution demeurent plus protonés que ne le prévoit le taux de neutralisation défini par KOH, car les chaînes précipitées ne le sont pas du tout.

Tableau XVI Dosage des chlorures restants en solution après neutralisation

$[Cl^-]_{initial} = 5.10^{-3}M$

$\bar{\alpha}$	Cl^- trouvé ($10^{-3}.M$)
0,17	5,08
0,33	5,04
0,42	5,04
0,58	5,04
0,83	5,00

2) Détermination du degré de déprotonation en solution :

La détermination du degré de déprotonation ($\bar{\alpha}^*$) en solution peut être réalisée simultanément aux dosages des chlorures. La masse de précipité permet de calculer par différence la nouvelle concentration de sites présents en solution, donc $\bar{\alpha}^*$ à partir de $\bar{\alpha}$.

Pour mieux expliciter ces notions, nous donnons un exemple de calcul :

La solution contient au départ 0,12 millimoles de motifs protonés. Après addition de 0,05 méq de KOH, le taux de neutralisation moyen est :

$$\bar{\alpha} = \frac{0,05}{0,12} = 0,42 \ ;$$

par pesée, on a déterminé que dans ces conditions le précipité contenait 0,0425 motifs sous forme amine (pas de chlorures dans le précipité)

Le nombre de motifs restants en solution est donc de :

$$0,12 - 0,0425 = 0,0775$$

Le taux de neutralisation réel est de :

$$\frac{0,05}{0,0775} = 0,64$$

Le degré de déprotonation $\bar{\alpha}^*$ en solution :

$$\bar{\alpha}^* = \frac{0,05 - 0,0425}{0,0775} = 0,096$$

On peut généraliser ce calcul sous la forme :

$$\bar{\alpha}^* = \frac{n_{KOH} - n_{(PP)}}{n_{P(init)} - n_{P(PP)}} \qquad (IV-8)$$

où n_{KOH} est le nombre d'équivalents de potasse ajoutée

n_{PP} le nombre d'équivalent du polymère dans le précipité

et $n_{P(init)} - n_{P(PP)}$ le nombre d'équivalents de polymère restant en solution

Les résultats pour les différents échantillons sont rassemblés dans le tableau XVII :

Tableau XVII - Détermination du degré de déprotonation $\bar{\alpha}^*$ du polychlorhydrate de [thio (N-N-diéthyl aminométhyl)-1 éthylène].
($C_{théorique}$ = 0,126 méq. pour chaque échantillon)

KOH 1N (meq)	$\bar{\alpha}$	pH	$n_{P(pp)}$ (méq)	$n_{P(sol.)}$ (méq)	$\bar{\alpha}^*$ expérimental	log $\frac{1-\bar{\alpha}^*}{\bar{\alpha}^*}$
0,02	0,17	6,46	0,011	0,109	0,083	1,01
0,04	0,33	6,48	0,032	0,088	0,091	1,0
0,05	0,42	6,50	0,0425	0,0775	0,096	0,98
0,06	0,50	6,50	0,051	0,069	0,13	0,82
0,07	0,583	6,53	0,063	0,057	0,125	0,85
0,1	0,833	6,56	0,086	0,034	0,412	0,15
0,12	1,0	9,12	0,12	0	1	-

On peut représenter la fraction de sites précipités par :

$$\tau = \frac{n_{P(PP)}}{n_{P(init.)}}$$

Dans ce cas, la relation (IV-8) devient

$$\bar{\alpha}^* = \frac{\bar{\alpha} - \tau}{1 - \tau} \qquad \text{(IV-9)}$$

On remarque :

. Quand $0 < \bar{\alpha} < 0{,}1$ on a $\bar{\alpha}^* = \bar{\alpha}$
la solution reste homogène.

. Quand $0{,}1 < \bar{\alpha} < 0{,}9$, il y a précipitation et $\bar{\alpha}^* < \bar{\alpha}$

La variation expérimentale de $\bar{\alpha}^*$ avec $\bar{\alpha}$ est représentée sur la figure 23. Comme l'ont signalé SHATKAY et MICHAELI, la forme de cette courbe est caractéristique de chaque polymère et de son degré de polydispersité; on peut donc considérer que la potasse ajoutée fractionne le milieu ; les chaînes de DP élevées précipitent les premières.

L'intégration de l'équation de LINDERSTROM-LANG permet de prévoir la différence pH - pH_{PP} en fonction du degré de polymérisation. Mais l'application de cette méthode nécessite la connaissance de $\langle P \rangle$ c'est à dire la distribution des masses moléculaires restant en solution ; nous n'avons pas effectué ce travail qui sortait de la ligne générale de notre thèse, mais ce point mérite d'être repris ultérieurement.

Signalons par exemple, que SHATKAY et MICHAELI ont prévu la différence pH - pH_{PP} pour une valeur de $\langle P \rangle$ déterminée (par diffusion de la lumière) ; ils trouvent que le pH augmente de 0,002 unité du seuil de précipitation ($\bar{\alpha} = 0{,}39$) à $\bar{\alpha} = 0{,}93$ (pour $\langle P \rangle = 1100$)

La figure 24 montre la variation du pH en fonction de $\log \frac{1 - \bar{\alpha}^*}{\bar{\alpha}^*}$

Cette courbe expérimentale présente une cassure pour $\bar{\alpha}^* = 0{,}1$ qui correspond au seuil de précipitation:

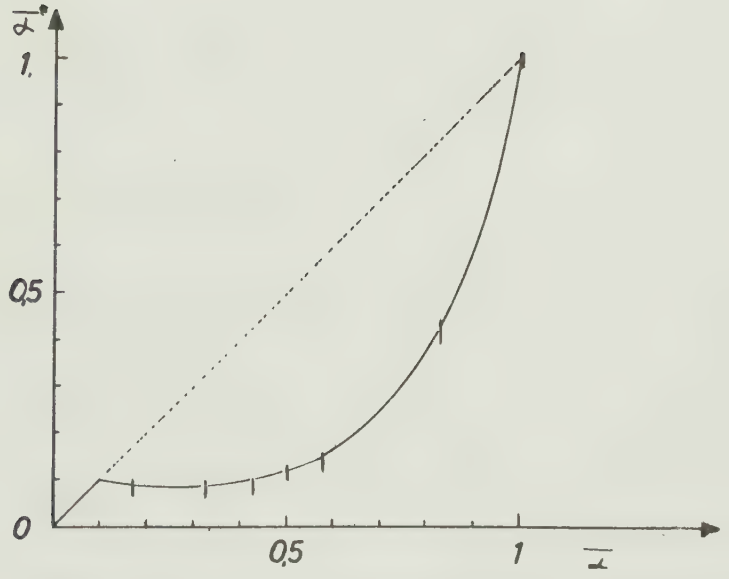


Figure 23 : Variation expérimentale de $\overline{\alpha}^*$ en fonction du taux de neutralisation.

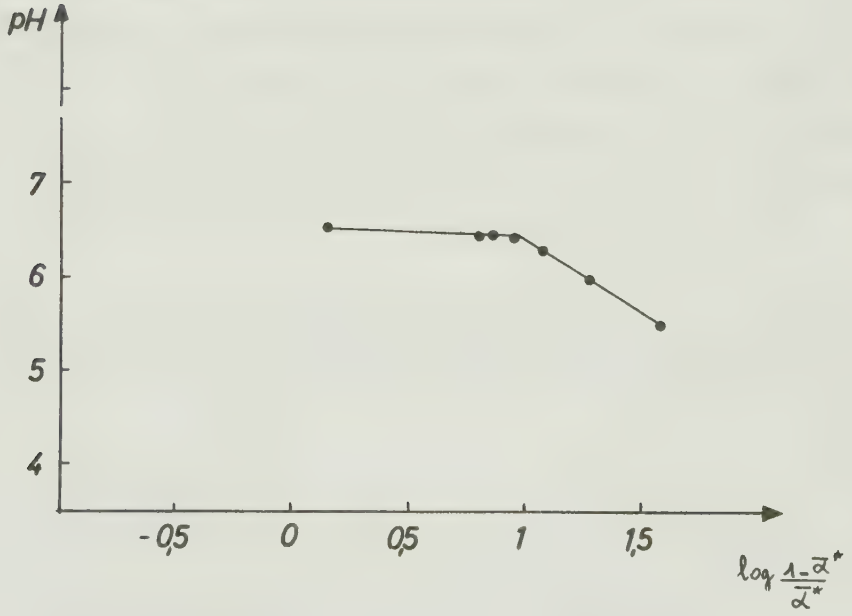


Figure 24 : Variation du pH en fonction de $\log \frac{1-\overline{\alpha}^*}{\overline{\alpha}^*}$.

. de $\bar{\alpha}$ = 0 à $\bar{\alpha}$ = 0,1 elle obéit à la relation d'HENDERSON-HASSELBACH

. Après la cassure il apparaît un palier de pH. Les valeurs passent de pH = 6,45 ($\bar{\alpha}$ = 0,1) à pH = 6,56 ($\bar{\alpha}$ = 0,83)

Pendant la précipitation, la courbe suit donc la relation de LINDERSTROM-LANG.

C) Conclusions :

La courbe de neutralisation dans l'eau, en milieu salin, du polychlorhydrate de poly thio -(N-N-diéthyl amino méthyl)-1 éthylène présente un palier pour $0,1 < \bar{\alpha} < 0,9$ qui correspond à la précipitation progressive de chaînes de polyamines entièrement déprotonées.

Le taux de neutralisation réel des sites restants en solution est donc supérieur au taux de neutralisation stoechiométrique.

- Nous avons montré que ce phénomène était identique à celui décrit pour le polychlorhydrate de DEAEM, les courbes de neutralisation suivent l'équation de LINDERSTROM-LANG pendant la précipitation; toutefois il nous manque la connaissance des DP des chaînes de polychlorhydrates d'Et-Et,ESA pour comparer les résultats expérimentaux et théoriques.

L'eau seule se révèle un trop mauvais solvant des chaînes de polyamines et limite la portée de l'étude potentiométrique.

Nous avons donc recherché des mélanges hydro-organiques qui permettraient d'atteindre des taux de neutralisation plus élevés sans précipitation.

b) Milieux hydroorganiques

Le milieu doit remplir les conditions suivantes :

- contenir de l'eau bon solvant du polychlorhydrate,
- contenir un solvant organique de la polyamine.

A) mélange eau-dioxanne (50/50 ;

Le dioxanne est un solvant très peu dissociant (ε = 2,2),(73) la constante diélectrique du milieu eau-dioxanne 50/50 est cependant de 35.

La basicité du mélange varie peu avec la proportion en dioxanne ; les pKa seront peu différents dans l'eau et dans le mélange.

Nous avons déterminé expérimentalement que :

$$(pH_{H_2O} - pH_{(H_2O/dioxanne)}) \sim 0,2$$

1) Polychlorhydrate d'Et-Et,ESA

Comme nous opérons en retour, il est préférable de fixer une force ionique à la solution initiale afin d'éviter l'influence du sel formé. En effet, le sel présent dans la solution influe beaucoup sur les courbes de neutralisation comme le montre la figure 25 pour KCl.

Le seuil de précipitation se produit pour un $\bar{\alpha}$ d'autant plus faible que la force ionique est élevée. On obtient rapidement une limite ($I = 5.10^{-2}$) ; dans ces conditions le louche apparaît pour $\bar{\alpha} = 0,2$.

On n'observe pas de coagulation comme dans l'eau seule, la phase polymère apparaît sous forme de sel et les équivalences expérimentales ont lieu pour $\bar{\alpha} = 1$.

Les titrages turbidimétriques effectués dans le milieu KCl 0,05 M-dioxanne (50/50) sont en parfait accord avec les titrages potentiométriques.

L'étude des courbes de titration en fonction de plusieurs variables montrent que :

- d'une part, la nature du sel n'a pas d'influence (même comportement pour KNO_3 et KCl),
- d'autre part, elles sont indépendantes des systèmes d'amorçage (décrits dans les chapitres I et II),et de la chiralité de la polyamine.

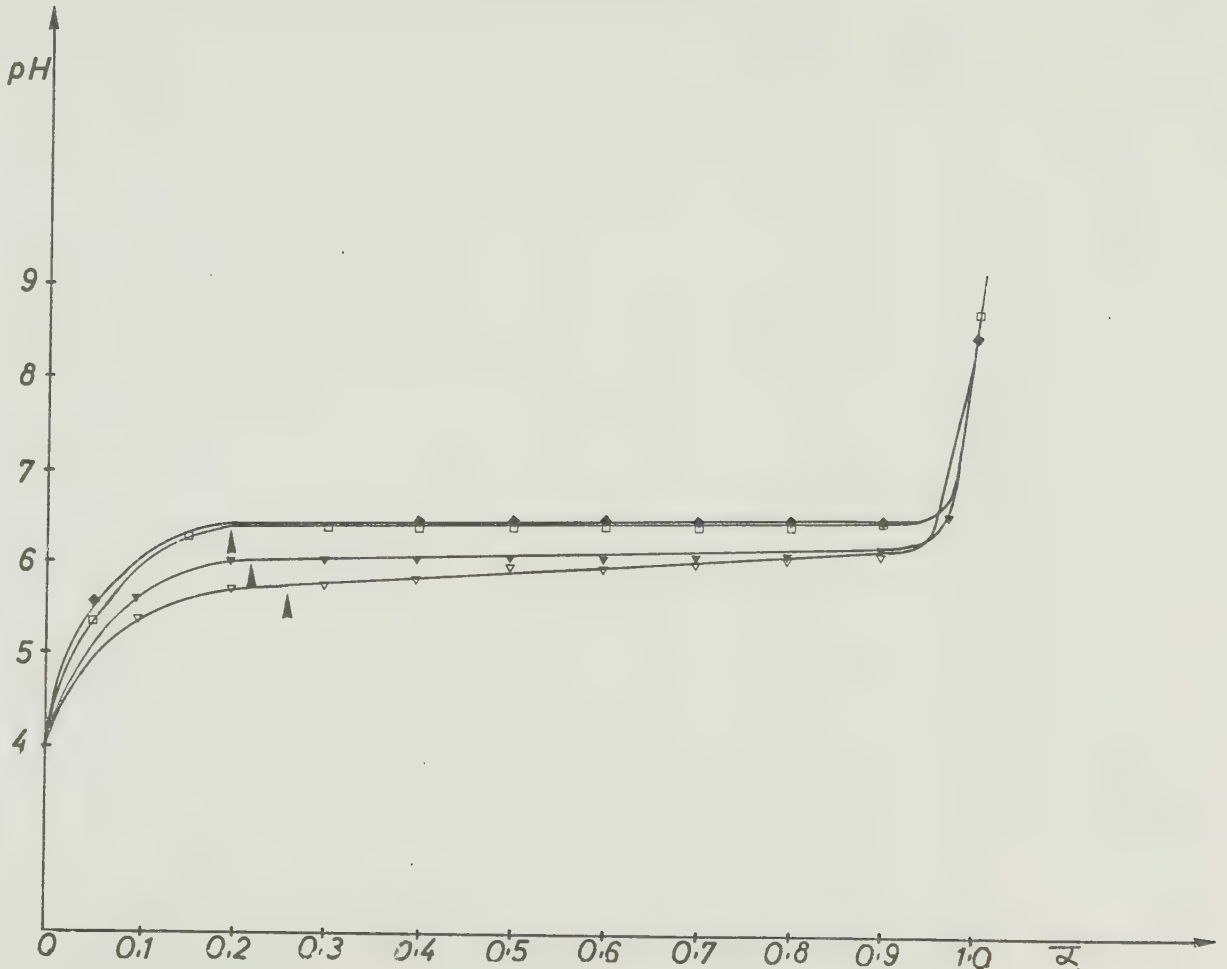


Figure 25 : Courbes de neutralisation par KOH du chlorhydrate de poly [thio(N-N-diéthyl)-1 éthylène] en fonction de la concentration en KCl, dans le milieu dioxanne-eau (50-50) . ($C_p = 5.10^{-3}$ M)

2) Polychlorhydrates de N-R^1 -N-R^2,ESA

Nous avons comparé dans le même milieu les courbes de neutralisation des différents polychlorhydrates en fonction de la nature des substituants R^1 et R^2 portés par le groupement aminé latéral (fig. 26).

L'examen des résultats montre que :

- le $pH_{\alpha = 0,1}$ diminue avec l'encombrement de R^1 et de R^2,
- la précipitation apparaît plus rapidement quand R^1 et R^2 sont plus volumineux et par conséquent plus hydrophobes.

Le tableau XVIII réunit les valeurs de $pH_{\alpha = 0,1}$ et les $\overline{\alpha}_{pp}$ correspondants au seuil de précipitation pour les différents polychlorhydrates.

Tableau XVIII - valeurs de $pH_{=0,1}$ et de $\overline{\alpha}_{PP}$ (correspondants au seuil de précipitation) pour les chlorhydrates de poly thio (N-R^1 - N-R^2 aminométhyl)-1 éthylène

Polymère	$pH_{0,1}$ a)	pp
P, Et-Et,ESA	6,20	0,2
P, Me-sBu,ESA	5,80	0,17
P, Et-sBu,ESA	5,50	0,15
P, Me-Phenet,ESA	4,25	0,1

a) pH relevé pour $\overline{\alpha} = 0,1$: ces valeurs ont encore une signification électrochimique, le milieu étant homogène.

L'utilisation d'un mélange contenant 50% de dioxanne n'apporte que peu d'avantage par rapport à l'eau seule.

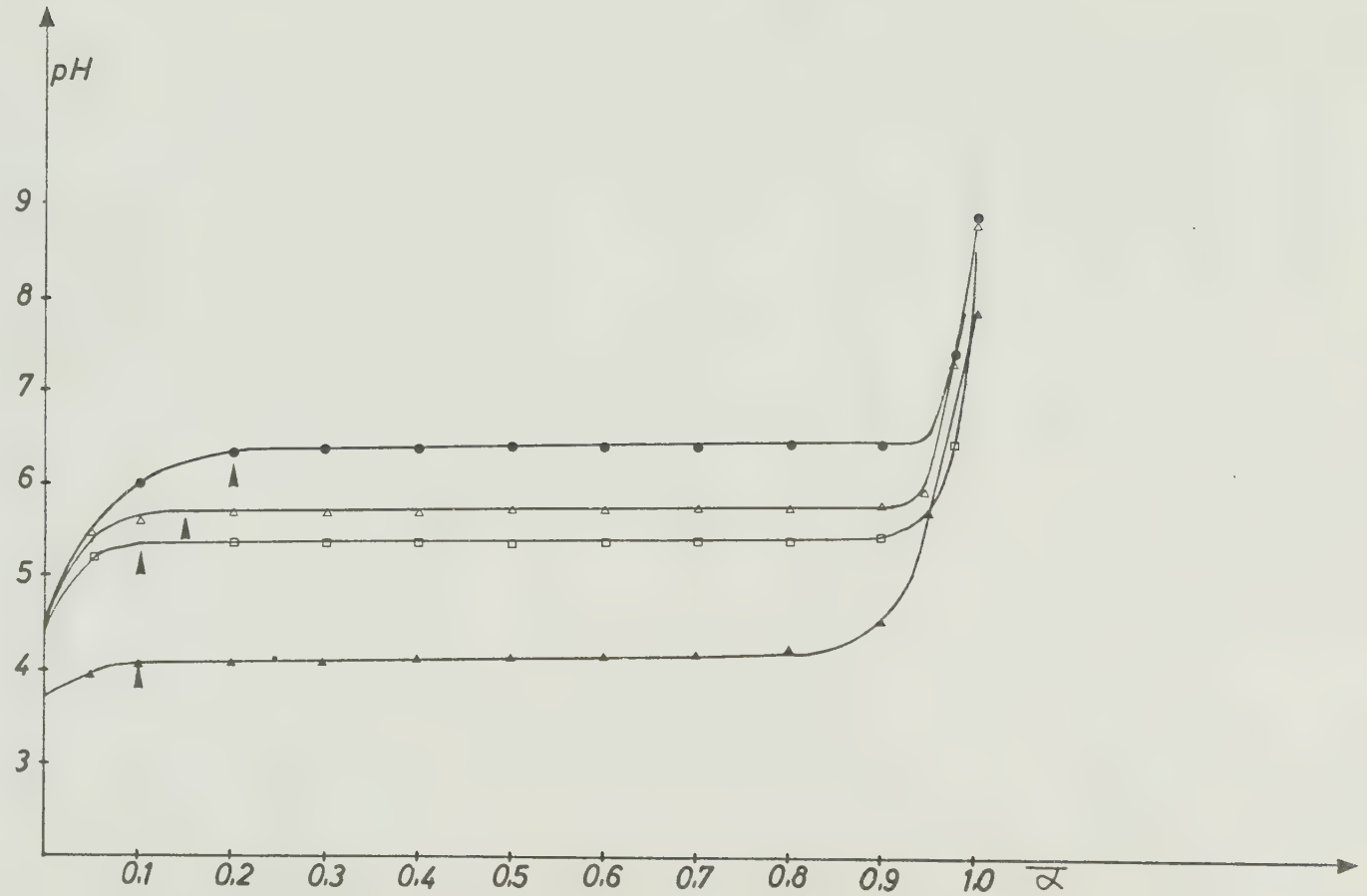


Figure 26 : Courbes de neutralisation par KOH des chlorhydrates de poly [thio (N-N-diéthyl aminométhyl)-1 éthylène] , dans le milieu KCl 0,05 M-dioxanne (50-50)

P,Et-Et,E.S.A,HCl ●——● P,Me-sBu,E.S.A,HCl △——△ P,Et-sBu,E.S.A,HCl □——□

P,Me-Phenet,E.S.A,HCl △——△

B) Recherche d'un autre milieu hydroorganique:

Deux possibilités sont envisagées :

- augmenter le taux de dioxanne dans le milieu
- rechercher un autre couple.

1) Augmentation du taux de dioxanne :

Pour un mélange contenant 66% de dioxanne, le palier de précipitation apparaît pour $\bar{\alpha} = 0,3$, mais dès qu'on atteint 75% le polychlorhydrate devient lui-même insoluble et le titrage potentiométrique s'effectue toujours en présence de deux phases.

2) Recherche d'autres milieux :

Nous avons représenté sur la figure 27 , les courbes de neutralisation des chlorhydrates de poly-Et-Et,ESA dans les trois mélanges 50/50 suivants :

- KNO_3 0,05 M - DMF ,
- KNO_3 0,05 M -tétraméthylènesulfone ,
- KNO_3 0,05 M - acétonitrile .

Les solutions restent limpides jusqu'à :

- $\bar{\alpha} = 0,2$ dans le DMF ,
- $\bar{\alpha} = 0,35$ dans la tétraméthylènesulfone ,
- $\bar{\alpha} = 0,45$ dans l'acétonitrile .

C'est ce dernier milieu qui est le plus favorable, il a donc été sélectionné pour la suite du travail.

C) Calcul du pKa dans le milieu KCl 0,05 M-acétonitrile (50/50):

Bien que nous n'ayons pas trouvé dans la littérature de constante diélectrique pour ce mélange, le milieu reste dissociant (ε acétonitrile = 36). On peut donc titrer des bases très faibles dans l'acétonitrile pur car c'est un milieu très peu acide (73).

Nous avons calculé le pKa d'après les résultats potentiométriques par l'équation :

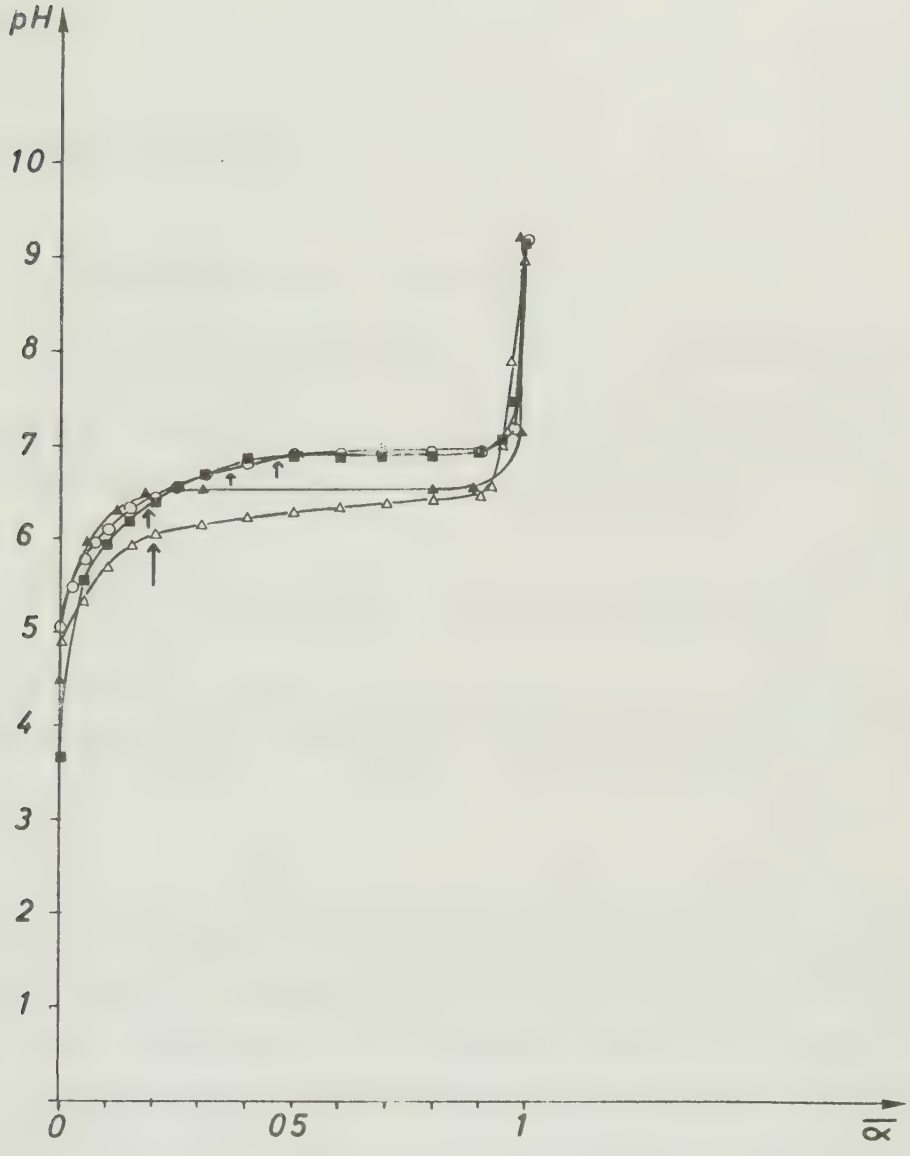


Figure 27 : Courbes de neutralisation par KOH du chlorhydrate de poly [thio(N-N-diéthyl aminométhyl)-1 éthylène] dans quelques mélanges hydroorganiques (50-50). ($C_p = 5.10^{-3}$ M)

eau - acétonitrile ○——○ eau - D.M.F. △——△

eau - dioxanne ▲——▲ eau - tétraméthylènesulfone ■——■

$$pKa = pH + \log \frac{1 - \alpha^*}{\alpha^*} \qquad \text{(IV-4) (fig. 28 a)}$$

Entre $0,1 < \bar{\alpha} < 0,45$, le pKa reste sensiblement constant et la relation d'HENDERSON-HASSELBACH (fig. 28 b) est valable.

Dans ces conditions, on a trouvé pKa $\simeq$ 7 ; ceci correspond à une polybase faible.

IV-3 ETUDE VISCOSIMETRIQUE

Nous avons réalisé deux séries de mesures :

- d'une part, dans l'eau, à $\bar{\alpha} = 0$ ou en milieu plus acide,
- d'autre part, dans les mélanges hydro-organiques définis précédemment (KCl ou KNO_3 0,05 M, dioxanne ou acétonitrile) à diverses valeurs de $\bar{\alpha}$ pour lesquelles les polymères sont encore solubles.

a) Etude viscosimétrique des polychlorhydrates de R^1-R^2,ESA à $\bar{\alpha} = 0$

Comme on pouvait s'y attendre, la viscosité réduite des solutions croît fortement avec la dilution, ce qui est caractéristique des polyélectrolytes (fig. 29).

Dans cette série, le polychlorhydrate de poly-Me-Phenet,ESA se distingue par un comportement anormal qui rappelle celui observé pour des solutions de poly 2 vinyl-pyridine partiellement protonées (74) ; dans ce dernier cas, la diminution de la viscosité réduite, en fonction de la dilution, a été attribuée à l'hydrolyse des sites chargés. Cette interprétation est probablement valable pour la poly Me-Phenet,ESA qui est une polybase très faible.

A) Cas des polychlorhydrates d'amines aliphatiques :

La relation empirique de FUOSS qui est satisfaite dans de nombreux cas, permet de déterminer les valeurs de viscosité intrinsèque (65)

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = \frac{A}{1 + B\sqrt{C}} \qquad \text{(IV - 10)}$$

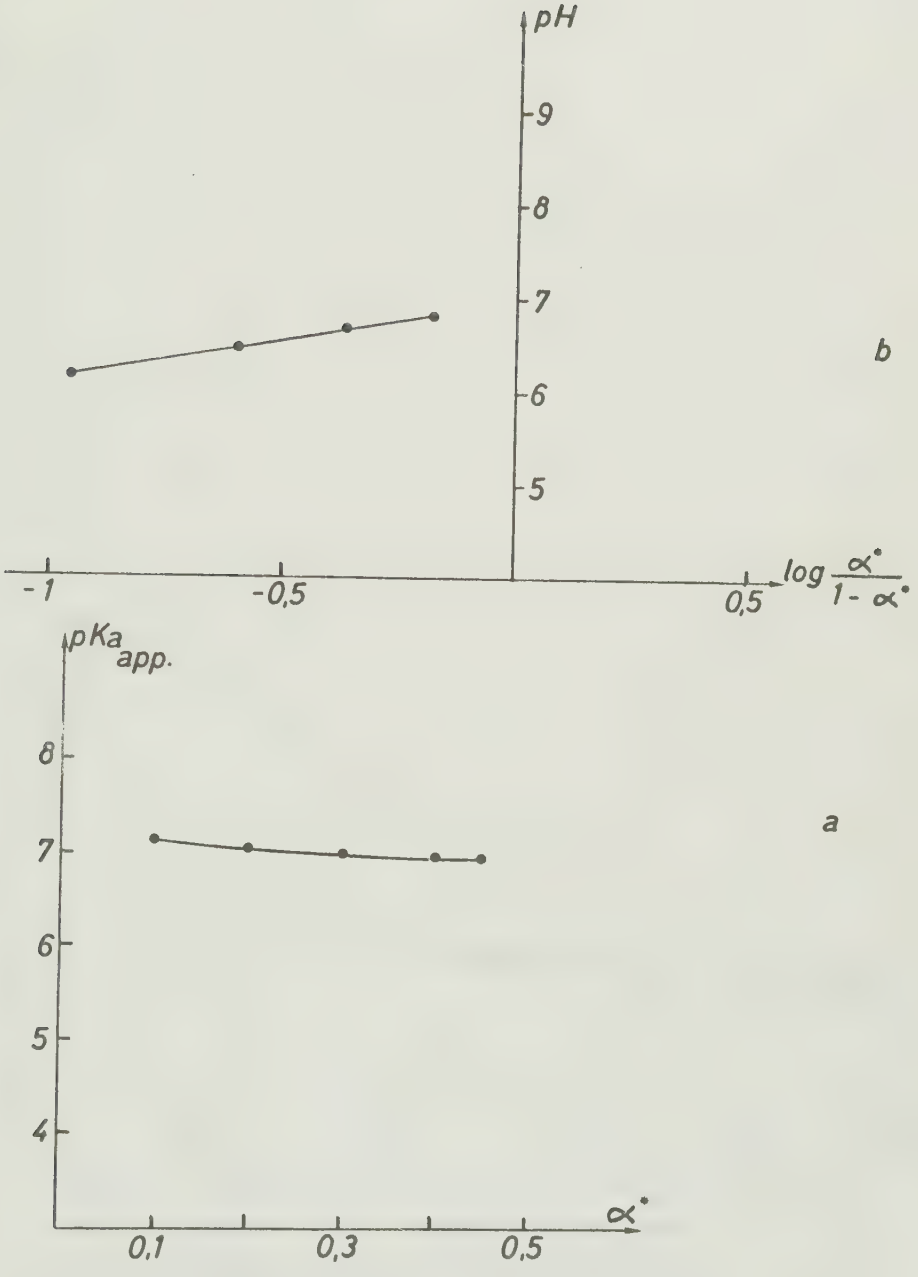


Figure 28 : a) Variation du pK_a en fonction du degré de déprotonation, dans le milieu KCl 0,05 M- acétonitrile (50:50) ($0 < \alpha' < 0,45$)
b) zone de validité de la relation d'HENDERSON-HASSELBACH. ($0,1 < \alpha' < 0,4$).

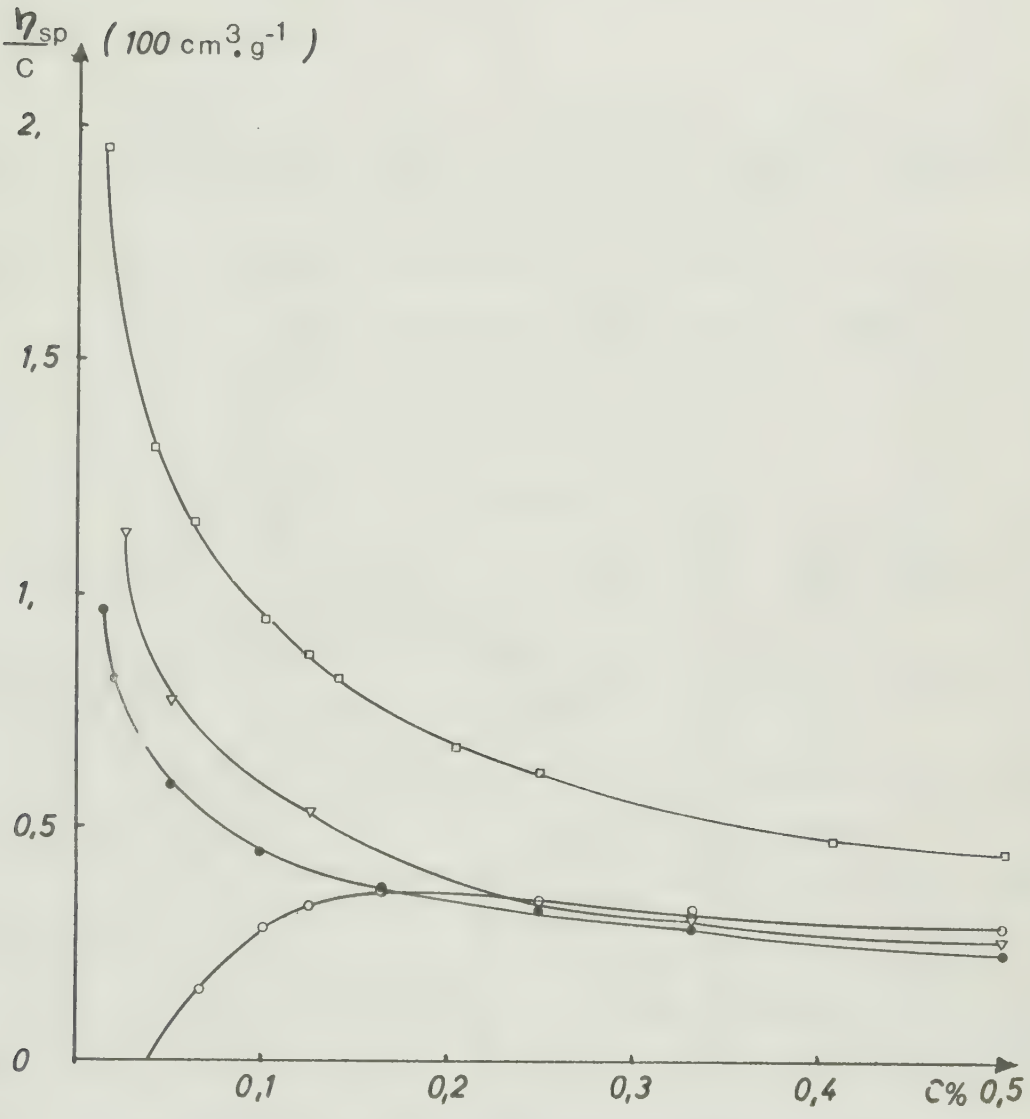


Figure 29 : Influence de la dilution sur les viscosités réduites des chlorhydrates de poly thio(N-R^1-N-R^2- aminométhyl)-1 éthylène .

P,Et-Et,E.S.A,HCl — P,Et-sBu,E.S.A,HCl

P,Me-sBu,E.S.A,HCl — P,Me-Phenet,E.S.A,HCl

où A représente la viscosité intrinsèque η_i de la solution,

B est relié aux répulsions électrostatiques entre les segments de chaînes. Les valeurs de A et de B peuvent se déduire à partir des résultats expérimentaux en portant

$$\frac{C}{\eta sp} = f\left(C^{\frac{1}{2}}\right) \text{ avec } \left(\frac{C}{\eta sp} = \frac{1}{A} + \frac{B.C^{\frac{1}{2}}}{A}\right) \qquad (IV-11)$$

représenté dans la figure 30.

Le tableau XIX récapitule les valeurs des viscosités intrinsèques obtenues dans l'eau ($\bar{\alpha} = 0$) et dans le benzène.

Tableau XIX - viscosités intrinsèques (100 $cm^3 .g^{-1}$) dans l'eau et le benzène des poly [thio(N-R^1-N-R^2 aminométhyl)-1 éthylènes]

Polymère	η_i dans H_2O pour $\bar{\alpha}^2 = 0$	η_i dans ϕH	$\frac{\eta_i \cdot H_2O}{\eta_i \ \phi H}$
Poly Et-Et,ESA racémique	83	0,62	133
Poly (+) Me-sBu,ESA	21	0,35	60
Poly Et-sBu,ESA racémique	37	1,0	37
Poly (-) Me-Phenet, ESA	--	0,45	--

Les valeurs de η_i , pour un même polymère dans l'eau et le benzène (nature différente des interactions), et pour la série des polymères dans le même milieu, ne sont pas comparables pour les raisons suivantes :

- D'une part, les volumes hydrodynamiques observées dans l'eau dépendent fortement des répulsions entre sites chargés alors que, dans le benzène, seules les interactions polymère-solvant influent sur les viscosités.

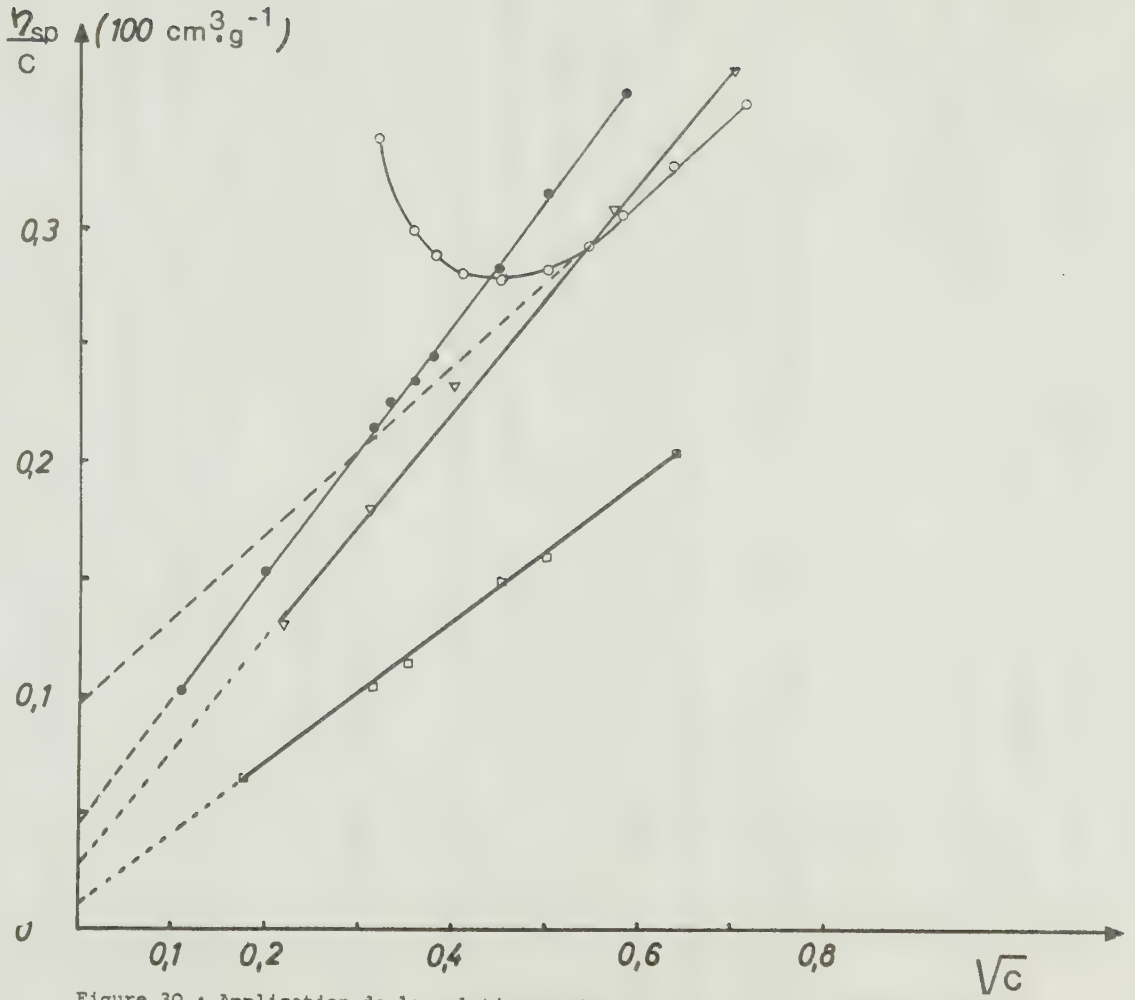


Figure 30 : Application de la relation empirique de FUOSS aux solutions aqueuses de chlorhydrates de poly [thio (N-R^1-N-R^2 aminométhyl)-1 éthylène].

P,Et-Et,E.S.A,HCl □—□ P,Me-sBu,E.S.A,HCl ●—● P,Et-sBu,E.S.A,HCl ▽—▽

P,Me-Phenet,E.S.A,HCl ○—○

- D'autre part, on n'a pas déterminé les D.P. correspondants des différents polymères.

On peut remarquer que le rapport $\frac{\eta_i(H_2O)}{\eta_i \phi_{H_2}}$ pour un même polymère dépend de l'encombrement des substituants R^1 et R^2 sans que l'on puisse en tirer des renseignements.

Le comportement viscosimétrique est à rapprocher des titrages potentiométriques qui ont mis en évidence que la force de la base est directement liée à l'encombrement des substituants latéraux.

L'extension des chaînes est limitée par la taille de ses substituants selon un mécanisme qu'il serait bon d'approfondir, mais qui fait probablement intervenir la modification de la structure de l'eau au voisinage des groupes apolaires (75).

B) Cas particulier du polychlorhydrate de Me-Phenet,ESA :

Afin de préciser le comportement viscosimétrique particulier du polychlorhydrate de Me-Phenet,ESA, nous avons, en présence d'une concentration déterminée d'acide chlorhydrique, considéré la variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration en HCl qui empêche d'une part la déprotonation, et fait apparaître d'autre part, une force ionique dans le milieu provoquant un effet d'écran entre les groupes chargés.

Les dilutions ont été effectuées pour des solutions de HCl de même concentrations que celles du milieu initial.

Comme pour des polymères non chargés, η_{sp}/C varie linéairement en fonction de C (fig. 31). De plus, on constate que les viscosités intrinsèques dépendent de la concentration en HCl.

Pour l'application de la relation de PALS et HERMANS (76)

$$\eta = \eta_\infty + \frac{B}{C_{HCl}^{\frac{1}{2}}} \qquad (IV-12)$$

On trouve $\eta_{HCl \to \infty} = 0,1$ ($100\ cm^3.g^{-1}$)

Cette valeur est pratiquement identique à celle obtenue dans un mauvais solvant comme le dioxanne ($\eta_i = 0,11 \cdot 100\ cm^3.g^{-1}$)

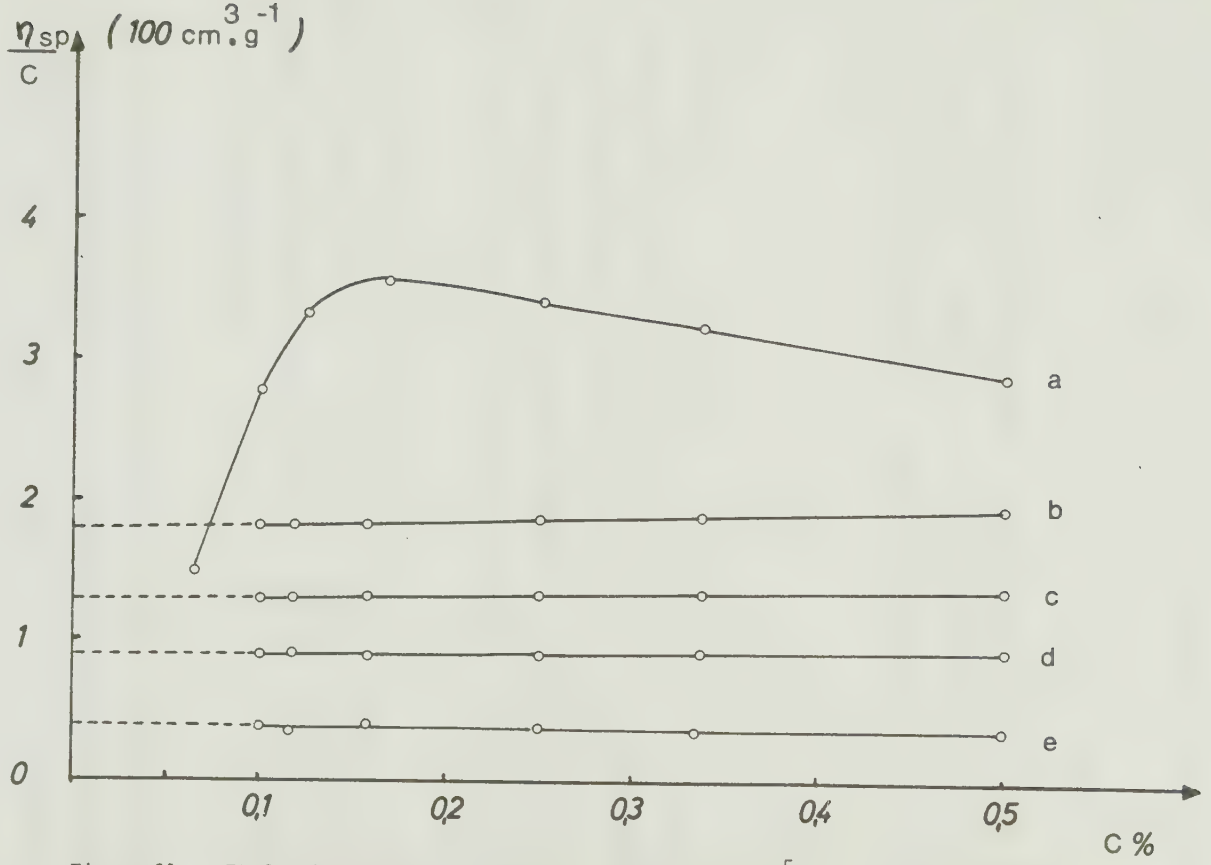


Figure 31 : Etude viscosimétrique du chlorhydrate de poly [thio(N-méthyl-N(phényl-1 éthyl) aminométhyl)-1 éthylène] en excès d'acide chlorhydrique.
a) eau b) HCl 0,005N c) HCl 0,01N d) HCl 0,02N e) HCl 0,1N

b) Titrage viscosimétrique

Nous avons représenté les titrages viscosimétriques de l'Et-Et,ESA par KOH dans les milieux KNO_3 0,05 M/Dioxanne (50/50) et KCl 0,05 M-acétonitrile (50/50) (fig. 32 (a) et (b)).

Les systèmes étudiés sont complexes :

- l'eau et l'acétonitrile sont solvants du polychlorhydrate et non de la polyamine, contrairement au dioxanne.
- par ailleurs, le sel fait effet d'écran entre ces sites ionisés.

Pendant la neutralisation, le nombre de sites protonés diminue, mais parallèlement il y a modification des interactions polymère-solvant (un bon solvant du polychlorhydrate est un mauvais solvant de la polyamine et inversement).

On remarque tout d'abord, que dans les deux mélanges la cassure dans le titrage viscosimétrique correspond à la limite de solubilité observée pour les titrages potentiométriques et turbidimétriques.

Les mesures sont très vite limitées dans le dioxanne ($\bar{\alpha} = 0,17$), par contre, dans le milieu KCl 0,05 M-acétonitrile (50/50) on atteint $\bar{\alpha} = 0,45$.

Dans la zone de solubilité, la viscosité réduite varie peu, ce qui permet de penser qu'il n'y a pas de changement marqué de la forme des macromolécules. Ceci est en accord avec la constance du pKa et la présence d'une force ionique élevée.

Le milieu eau-acétonitrile (50/50) apparaît donc comme le plus favorable pour l'étude des propriétés optiques. Il est transparent dans l'U.V. au dessous de λ = 230 nm et fournit un large intervalle de $\bar{\alpha}$ pour l'étude de l'ionisation ($0 < \bar{\alpha} < 0,45$).

c) Conclusions

Nous avons montré que la nature des substituants R^1 et R^2 avait une influence marquée sur les propriétés viscosimétriques dans l'eau.

- pour $\bar{\alpha} = 0$:

Lorsque R^1 et R^2 sont aliphatiques, le comportement est analogue à celui des polyélectrolytes classiques ; les viscosités intrinsèques obtenues indirectement par la relation de FUOSS sont d'autant plus faibles que l'encombrement de R^1-R^2 est grand.

Le mécanisme reste à expliciter mais il est probable que l'influence des substituants apolaires intervienne sur la structure de l'eau au voisinage des chaînes.

Lorsque R^2 est aromatique, on retrouve un phénomène déjà observé pour le poly-2 vinyl pyridine qui peut être relié aux observations potentiométriques, la polybase est très faible et la dilution pour l'eau provoque l'hydrolyse partielle des sites protonés. Ce phénomène disparaît par addition de HCl.

- pour $0 < \bar{\alpha} < 0{,}45$

- Au cours des titrages viscosimétriques (KCl 0,05 M-acétonitrile) les viscosités réduites restent pratiquement constantes dans le domaine de solubilité. Il est difficile de distinguer les effets électrostatiques et les effets dus au milieu en raison de la force ionique élevée.

La présence de sel (et l'effet d'écran qui en résulte) et la constance du pKa apparent dans cette zone sont deux éléments en faveur d'une non variation de la conformation dans ces conditions.

IV-4 ACTIVITE OPTIQUE

Pour cette étude, nous nous sommes limités au cas le plus favorable de la polyamine : la poly Et-Et,ESA optiquement active qui présente la plus large zone de solubilité. Nous avons effectué les mesures :

- d'une part, dans l'eau à $\bar{\alpha} = 0$ par polarimétrie,

- d'autre part, dans le milieu KCl 0,05M-acétonitrile (50/50) aux diverses valeurs de $\bar{\alpha}$: $0 < \bar{\alpha} < 0{,}45$. par spectropolarimétrie et dichrométrie.

a) dans l'eau à $\bar{\alpha} = 0$

On a représenté sur la fig. (33), l'influence de la dilution sur la rotation spécifique molaire à $\lambda = 320$ nm (loin de bandes d'absorption)

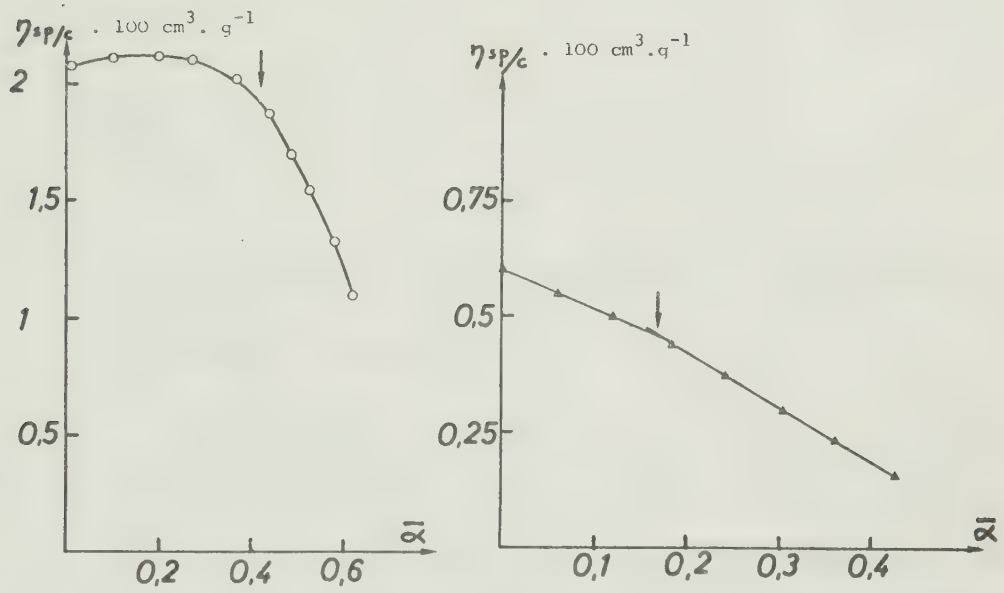


Figure 32 : Titrage viscosimétrique par KOH du chlorhydrate de poly [thio(N-N-diéthyl aminométhyl)-1 éthylène]dans les milieux suivants : a) KCl 0,05 M-acétonitrile b) KNO_3 0,05 M-dioxanne .

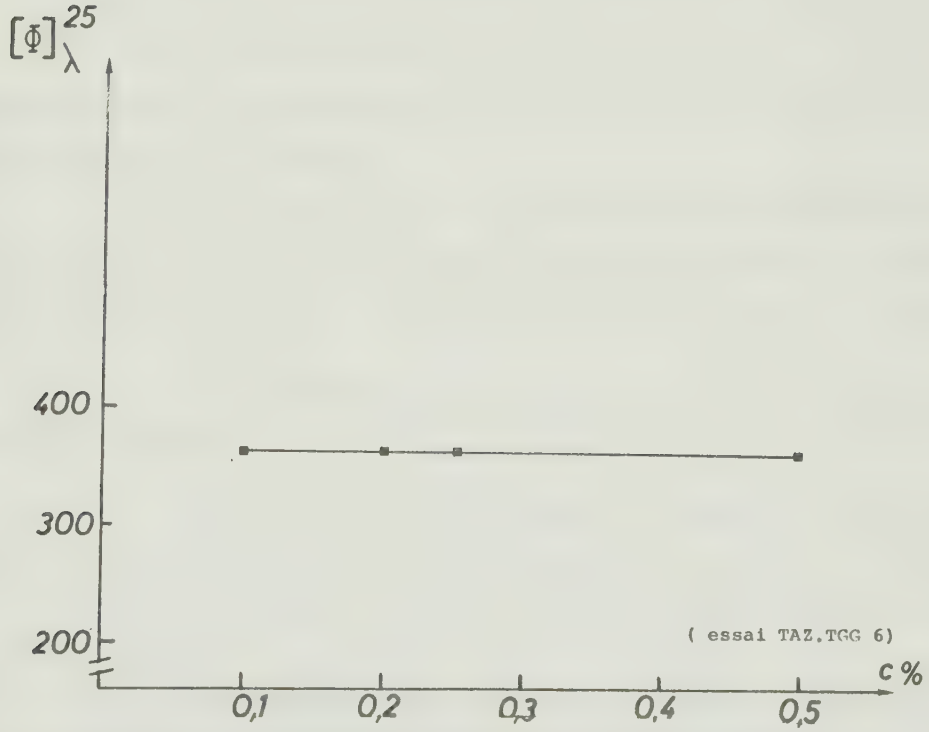


Figure 33 : Influence de la dilution sur la rotation molaire (λ_i =320 nm)du chlorhydrate de poly [thio (N-N-diéthyl aminométhyl méthyl)-1 éthylène] .

du polychlorhydrate d'Et-Et,ESA (essai. TBG 6).

Bien que la viscosité réduite et par conséquent la conformation du poly Et-Et,ESA,HCl à $\bar{\alpha} = 0$ dans l'eau varie fortement avec la dilution (fig. 29) on constate que la rotation spécifique molaire reste constante.

On a :

$$[\Phi]^{25}_{320} = + 362°$$

b) Dans le milieu KCl 0,05 M/acétonitrile (50/50)(essai TAZ.Me)

A) Description des courbes :

1) Les spectres de D.R.O. ont été tracés pour différents $\bar{\alpha}$ (fig. 34) ; on est limité dans l'ultra violet par l'absorption du solvant

A $\bar{\alpha} = 0$, la transition $3p_{xS} \rightarrow 3d_{yzS}$ du chromophore thioéther pour λ_i = 237,5 nm se présente sous la forme d'un léger épaulement entre 250 et 300 nm.

L'addition de potasse, modifie notablement les spectres :

- Les rotations optiques diminuent avec la neutralisation des fonctions amine et tendent vers la D.R.O. positive observée pour la forme déprotonée dans le dioxanne.

. A partir de $\bar{\alpha} = 0,4$, l'épaulement correspondant à la première transition accessible du chromophore thioéther disparaît, bien qu'elle réapparaîsse par un effet Cotton négatif sur la courbe de la polyamine.

2) Les courbes de D.C. (fig. 35) confirment et complètent ces observations :

- Translation avec inversion de signe pour $\bar{\alpha} = 0,4$ du premier effet Cotton accessible du chromophore thioéther pour λ_i = 237,5 nm

- Déplacement de cet effet à λ_i = 242 nm pour la forme aminée dans le dioxanne.

- Déplacement avec inversion de signe probablement de la deuxième transition accessible du groupe thioéther pour λ_i = 212 nm.

- Apparition d'une bande dichroïque positive qui croît avec la neutralisation du polychlorhydrate. Elle est attribuée à la transition $n \longrightarrow \sigma^*$ du doublet libre de l'azote. C'est cette contribution positive importante qui explique l'inversion du pouvoir rotatoire observé dans le visible, et le passage d'une D.R.O. simple (chlorhydrate dans l'eau) à une D.R.O. complexe (polyamine dans le dioxanne).

Figure 34 : Courbes de D.R.O. du poly[thio (N-N-diéthyl aminométhyl)-1 éthylène] en fonction du taux de neutralisation, dans le milieu KCl 0,05 M- acétonitrile (50:50) $\overline{\alpha}$ = 0 ●—● $\overline{\alpha}$=0,2 □—□ $\overline{\alpha}$= 0,4 ○—○ $\overline{\alpha}$=0,45 ■—■ $\overline{\alpha}$= 1 ▼—▼ (dioxanne)

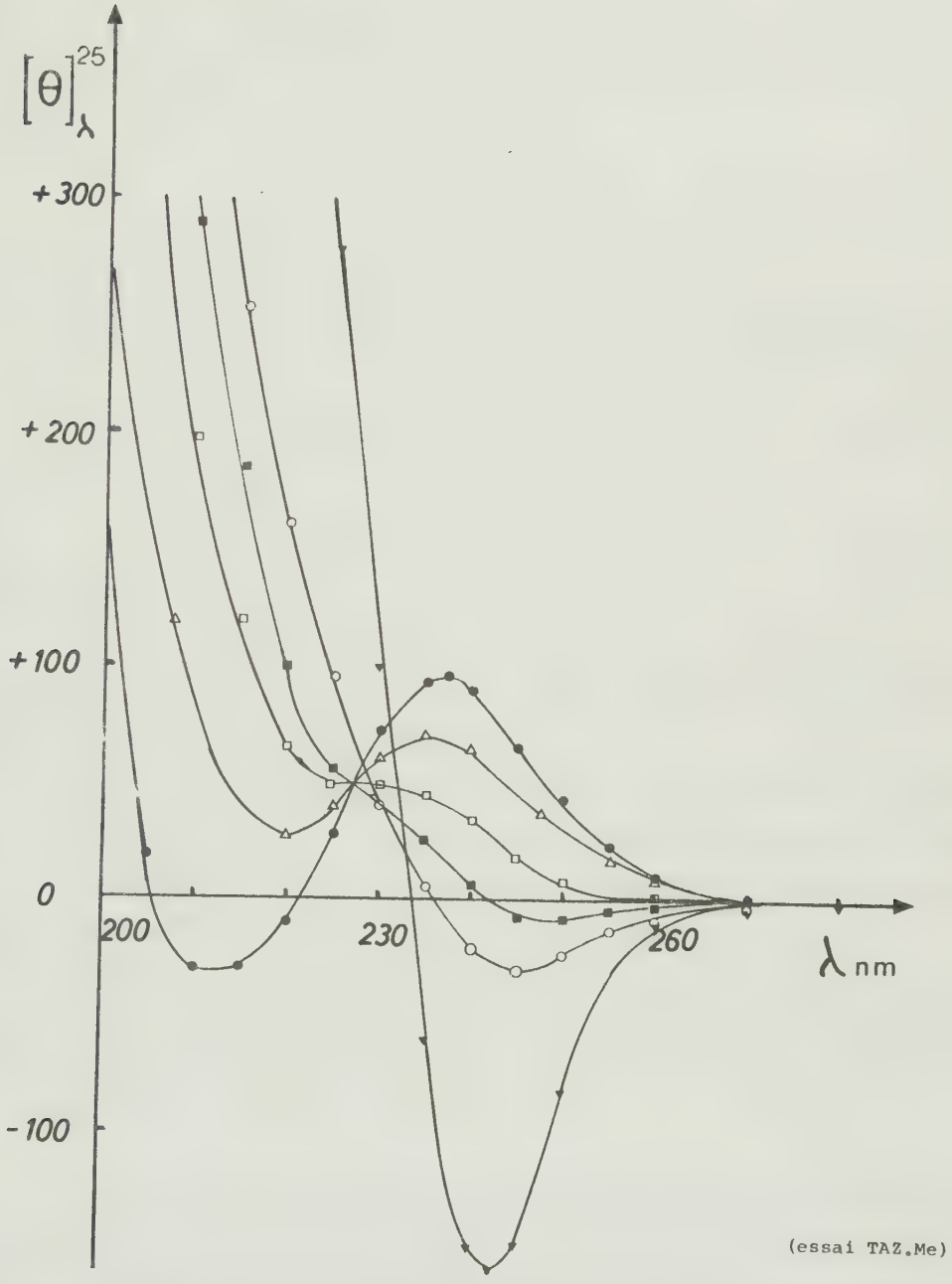


Figure 35 : Courbes de D.C. du poly[thio(N-N-diéthyl aminométhyl)-1 éthylène] en fonction du taux de neutralisation, dans le milieu KCl 0,05 M- acétonitrile (50:50) .

$\bar{\alpha}$= 0 ●—● $\bar{\alpha}$= 0,1 Δ—Δ $\bar{\alpha}$= 0,2 □—□ $\bar{\alpha}$= 0,3 ■—■ $\bar{\alpha}$= 0,4 ○—○ $\bar{\alpha}$= 1 ▼—▼ (dioxanne)

Par ailleurs cette bande masque complètement l' effet Cotton pour λ_i = 212 nm du groupe thioéther.

- Existence d'un point d'ellipticité constante ($[\theta]^{25}_{228nm} = +50°$) indépendante de $\bar{\alpha}$, pour $0 < \bar{\alpha} < 0,3$ (point isodichroïque).

D'une manière analogue à celle observée pour les points isobestiques en U.V., ce point caractéristique résulte de la combinaison de deux spectres de D.C. correspondant chacun à deux espèces en équilibre chimique. Dans le cas présent, il s'agit de spectres de la forme ionisée et non ionisée de la poly Et-Et,ESA.

$$\text{Poly } NH^+ \rightleftharpoons \text{Poly N} + H^+$$

B) Variations de $[\tilde{\phi}]^{25}_{\lambda}$ et de $[\theta]^{25}_{\lambda}$ en fonction de $\bar{\alpha}$

Trois paramètres sont portés sur la figure (36) en fonction du degré de neutralisation :

1) le pH,

2) la rotation molaire à λ_i = 400 nm, loin des transitions électroniques,

3) l'ellipticité molaire à λ_i = 237,5 nm, longueur d'onde du maximum d'absorption de la première transition accessible du chromophore thioéther dans l'ion (poly NH^+).

La courbe potentiométrique montre la fin de neutralisation de la fonction amine pour $\bar{\alpha} = 1$, valeur à laquelle se produit le saut de pH.

Jusqu'à $\bar{\alpha} = 0,45$ la neutralisation s'effectue en solution. Après cette valeur, la polyamine précipite dans le milieu.

Les D.C. et D.R.O. ne varient pas linéairement en fonction de $\bar{\alpha}$ Toutefois, on peut extrapoler pour $\bar{\alpha} = 1$ vers les valeurs observées pour la polyamine en milieu organique.

Pour les raisons mentionnées dans l'introduction de ce chapitre, cette extrapolation est d'autant plus raisonnable qu'elle fournit une courbe $[\tilde{\phi}]^{25}_{\lambda} = f(\bar{\alpha})$ tout à fait comparable à celle observée d'une manière générale pour les polyélectrolytes chiraux (67- 76 - 77).

De toute manière, la courbe obtenue ne présente aucun accident tel que cassure ou point d'inflexion que l'on puisse relier à un changement de conformation du type ordre-désordre, ce qui est en accord avec la structure non stéréorégulière des polyamines synthétisées.

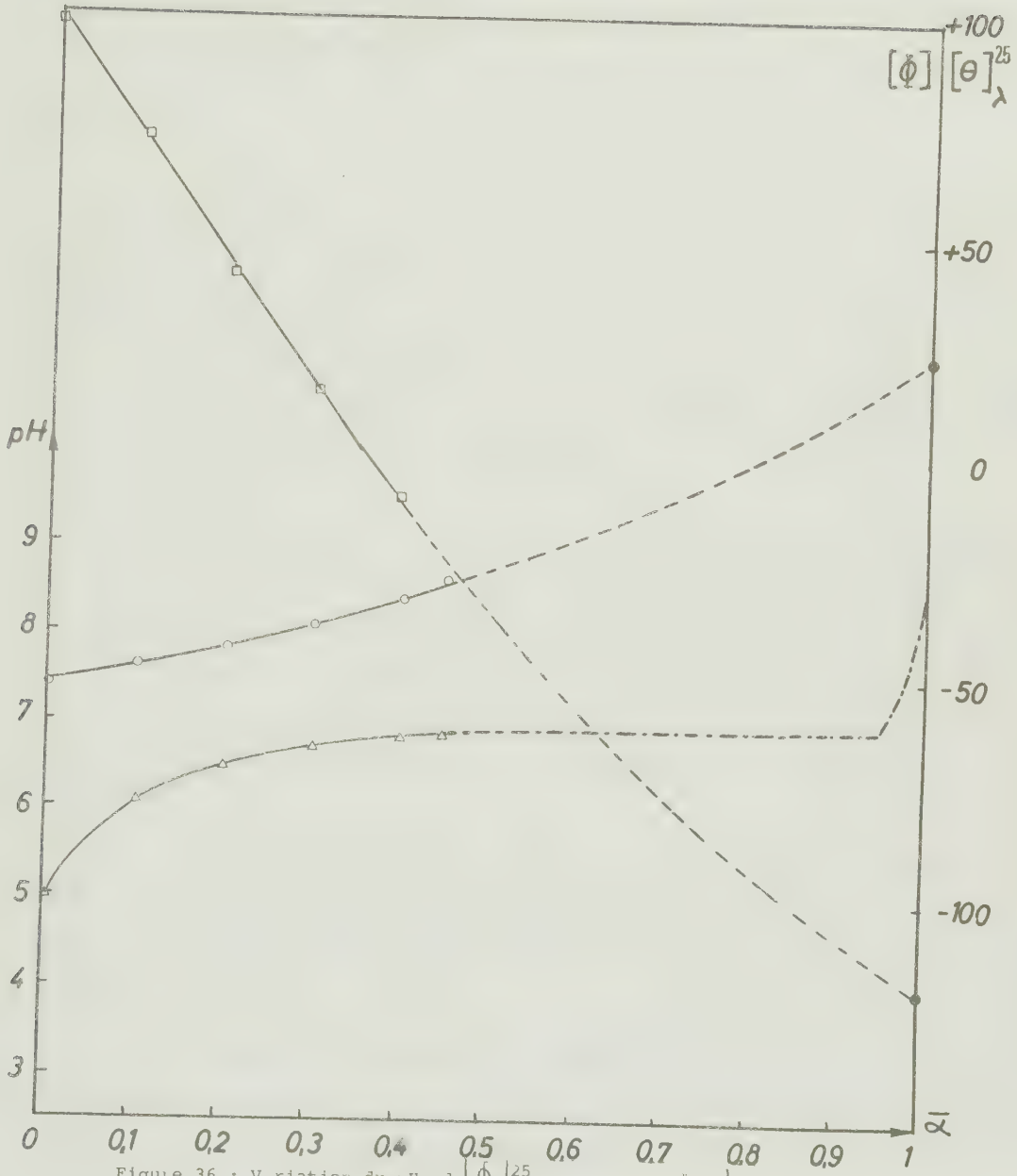


Figure 36 : Variation du pH, de $\left[\phi\right]^{25}_{400}$ et de $\left[\theta\right]^{25}_{237}$ du poly[thio(N-N-diéthyl aminométhyl)-1 éthylène] en fonction du taux de neutralisation . (essai TAZ.Me)

pH △——△ $\left[\phi\right]^{25}_{400}$ ○——○ $\left[\theta\right]^{25}_{237}$ □——□

(à α = 1 valeurs données dans le dioxanne)

Il sera intéressant de comparer ce comportement avec celui de la même polyamine hautement stéréorégulière lorsque celle-ci sera synthétisée.

IV-5 CONCLUSIONS

Les polyamines que nous avons préparéesne sont pas solubles dans l'eau ; aussi, toutes les études ont été menées "en retour" à partir de la forme acide conjugué (polychlorhydrate). Dans ces conditions, ces polymères se comportent comme des polyélectrolytes.

Nous avons déterminé lors des titrages par une base forte que l'espèce précipitée était formée de chaînes de polyamines entièrement déprotonées. Le taux de neutralisation réel en solution est alors supérieur au taux de neutralisation stoechiométrique. Ceci est en accord avec le comportement d'autres polyamines faibles pour lesquelles il a été montré que la précipitation correspondait à un fractionnement. Ce point reste à vérifier pour les produits que nous étudions.

A $\overline{\alpha} = 0$, on peut déterminer pour une série d'échantillons, à substituants R^1 et R^2 différents, les viscosités intrinsèques par la relation de FUOSS. Elles sont d'autant plus faibles que R^1 et R^2 sont encombrés. Dans le cas où R^2 est aromatique, la dilution des chaînes de polychlorhydrates par l'eau provoque une hydrolyse partielle des sites, ce qui est en accord avec les titrages potentiométriques.

Afin d'effectuer des études pour un plus grand intervalle d'ionisation, nous avons été amené à rechercher un milieu hydroorganique. Le mélange 50/50 eau/acétonitrile recule le seuil de précipitation du poly Et-Et,ESA jusqu'à $\overline{\alpha} = 0,45$.

Dans ces mélanges de solvants, nous avons pu comparer les titrages potentiométrique , viscosimétrique et les propriétés liées à l'activité optique pendant la neutralisation.

Dans ce milieu, les pKa et les viscosités réduites restent sensiblement constants ; l'évolution des propriétés optiques ne résulte que de l'ionisation et non d'un changement de l'équilibre conformationnel. Ces résultats sont conformes à ce que l'on peut attendre des polyélectrolytes stéréoirréguliers.

Le comportement des polyamines que nous avons préparées correspond à celui des polybases classiques, telles que la polyvinylamine par exemple (59), mise à part la faible solubilité due à la présence des substituants R^1 R^2 de la chaîne latérale.

C H A P I T R E V

INTERACTIONS ENTRE LES POLY [THIO (N-R^1-N-METHYL AMINOMETHYL)-1 ETHYLENE] CHIRALES ET $CuCl_2$, EN MILIEU ORGANIQUE

V-1 INTRODUCTION

Un des problèmes importants posés par les polyélectrolytes en solution réside dans la recherche de divers types d'associations pouvant se créer entre les petits ions et les sites chargés portés par les chaînes polymériques. Jusqu'à présent, ces recherches ont surtout été développées en milieu aqueux ; et on trouve peu de travaux sur les interactions, en milieu organique, d'ions ou de petites molécules avec les macromolécules portant des sites réactifs.

Ces interactions peuvent être de natures différentes : celles qui donnent des composés d'addition ou "adduits" nous ont intéressées particulièrement.

Le poly-oxy-éthylène donne avec les iodures, les thiocyanates alcalins (78) et le chlorure mercurique (79-80-81) des combinaisons cristallines par addition du cation sur l'atome d'oxygène du groupe éther. Ces interactions d'une part, permettent la solubilisation du polymère dans le méthanol (82) et d'autre part, influent sur les viscosités de ces solutions (82).

A l'état solide, il en résulte une élévation du point de fusion du polymère.

La mise en évidence de complexes "donneur-accepteur" fait appel, la plupart du temps, à des méthodes physico-chimiques classiques, telles que la détermination des masses moléculaires, la potentiométrie, la viscosimétrie ou à des méthodes spectrales qui fournissent des renseignements aux niveaux des sites.(U.V. , I.R. ...)

Dans le cas, où le polymère possède un carbone asymétrique et si le composé qui réagit avec ce polymère possède lui-même, une ou plusieurs transitions électroniques, la détection de l'interaction chimique devient plus aisée et irréfutable. En effet, l'existence d'interactions à courte distance telles qu'une association , soumet les transitions électroniques du composé à la dissymétrie de la molécule chirale. Elles deviennent optiquement actives et par conséquent détectables par l'intermédiaire des effets Cotton induits correspondants. Réciproquement, ces associations se traduisent pour des modifications des comportements optiques (D.R.O. et D.C.) du ligand.

Si l'on considère le cas d'un polymère optiquement actif "PA:" où A est la fonction réactive qui possède un doublet électronique libre, et d'un composé métallique Me X_2 (Me est un métal de transition.)

1) Le polymère seul présente sur les spectres U.V. et D.C. la ou les transitions électroniques optiquement actives des chromophores présents. La courbe de D.R.O. résulte de la superposition des effets Cotton correspondants ; elle est normale au-delà de la zone des effets Cotton.

2) Le Me X_2 seul, présente sur le spectre UV :

- une bande d'absorption correspondant à la transition d $\longrightarrow$ d de l'ion métallique, située en général dans le visible.

- une ou plusieurs bandes dans le visible ou le proche U.V. correspondant aux transferts de charge résultant de la solvatation de l'ion métallique et qui dépendent du solvant coordiné.

3) Le mélange conduisant à une complexation du sel sur le polymère du type "poly A :$\longrightarrow$ Me X_2" en milieu organique, se traduira :

- sur les spectres U.V. et D.C. par :

. une modification des transitions électroniques du ligand.

. une modification de la transition d $\longrightarrow$ d de l'ion métallique sous la forme d'un épaulement en U.V. et par un effet Cotton induit en D.C.

. Apparition de nouvelles bandes de transfert de charge attribuées à la formation du complexe "poly A :$\longrightarrow$ Me X_2" ; ces bandes situées dans le spectre entre les bandes du ligand et celle de l'ion du métal de transition se révèlent optiquement actives par les effets Cotton induits associés.

- sur le spectre de D.R.O. par une dispersion anormale dans une zone spectrale située en dehors de la zone des effets Cotton liés au ligand.

En conséquence, l'observation de l'un des phénomènes décrits révèlera l'existence d'interactions entre le polymère et le composé complexant considéré.

Par exemple, PINO et ses collaborateurs ont constaté que l'addition de triisobutyl aluminium à des solutions organiques de poly méthyl propyl-1 vinyl éther et de poly méthylbutyl-2 vinyl éther stéréoréguliers et optiquement actifs s'accompagne d'une modification de l'activité optique. Ils ont attribué ce phénomène à l'existence d'association "polyéther - Al $(iC_4H_9)_3$" et l'ont utilisé pour discuter l'existence de structure hélicoïdale avec enroulement dans un sens préférentiel (7).

KURTZ (83) a également montré qu'en milieu acide acétique anhydre, les interactions "poly-L-proline-LiBr"se traduisait par une diminution du pouvoir rotatoire spécifique du polymère.

Au laboratoire, RASOUL (84) en étudiant les rotations optiques du poly [sébacamide de (-) diamino-1,2 propane] a observé une inversion du signe de la rotation optique en fonction de la concentration en chlorure de calcium dans le méthanol. Par comparaison avec le comportement de molécules modèles, il a attribué ce phénomène à des interactions de type "donneur-accepteur" entre les fonctions amides et le sel.

A partir de ces exemples, les complexes isolés à l'état solide ont révélé d'importantes modifications des propriétés du ligand polymérique.

La plupart des composés organiques portant des électrons non liants et en particulier les amines qu'elles soient primaire, secondaire ou tertiaire sont susceptibles d'interagir avec les ions ou les sels minéraux des métaux de transition (Cu^{++}, Ni^{++}, Co^{++} ...) pour donner des complexes du type donneur-accepteur par addition du cation sur le doublet libre de l'azote (85).

Les poly [thio (N-R^1-N-méthyl aminométhyl)-1 éthylène] optiquement actives possèdent un doublet d'électrons n libres sur l'azote tertiaire, bien connu pour ses propriétés basiques dans le sens donné par LEWIS.

En conséquence, nous avons cherché l'existence de complexes entre ces polymères et un sel minéral généralement utilisé comme le chlorure cuivrique $CuCl_2$:

- d'une part, à l'état solide
- d'autre part, en solution organique ; les complexes obtenus n'étant pas stables dans l'eau.

Mais, nous nous sommes aperçus que l'influence des électrons libres portés par les atomes de soufre des groupes thioéther assurant l'enchaînement du motif n'était pas négligeable comme nous l'avions pensé à priori.

La comparaison avec le polythiométhyléthylène optiquement actif qui ne porte pas de fonctions amine tertiaire a permis de distinguer au moins qualitativement les interactions de ces groupes thioéther avec $CuCl_2$, en milieu purement organique.

V-2 INTERACTIONS "POLYMERE - $CuCl_2$" A L'ETAT SOLIDE :

La méthode la plus utilisée pour isoler un complexe "polymère-sel minéral" a été jusqu'à présent, la précipitation du complexe par un solvant du sel non solvant du polymère (83) (6). Compte tenu des problèmes expérimentaux posés par l'insolubilité de $CuCl_2$ dans le dioxanne et de la polyamine libre dans le méthanol, nous avons adapté la méthode classique de la façon suivante :

- à une solution de polyamine (C = 0,05 M) dans le dioxanne, on ajoute une solution de $CuCl_2$ (C = 0,05 M) dissout dans le méthanol. A partir d'une concentration en chlorure de cuivre, huit fois supérieure à celle de la polyamine, le complexe commence à précipiter. On arrête l'addition de $CuCl_2$ à la précipitation totale du complexe (pour un excès de 10 à 12 $CuCl_2$ par motif de monomère) qui prend alors la forme d'une poudre brunâtre. Le composé est ensuite isolé, lavé, puis séché sous vide à 100°C pendant 24 h.

La détermination de Cu^{++} et de Cl^- dans les différents échantillons montrent que dans les conditions de précipitation choisies, $CuCl_2$ se fixe dans la proportion de un sel par motif monomère aux erreurs expérimentales près ($\simeq$ 5%).

Il faut noter que le précipité obtenu, laissé en présence d'une solution contenant un excès de $CuCl_2$, disparaît lentement jusqu'à dissolution complète au bout de 48 h.

Comme pour les polychlorhydrates d'amines, ce complexe de polyamine est stable jusqu'à 180°C sans décomposition. La fixation de $CuCl_2$ se traduit par une amélioration de la stabilité thermique et chimique (oxydation) des polyamines.

V-3 INTERACTIONS "POLYAMINE-$CuCl_2$" EN MILIEU ORGANIQUE

Nous avions déjà signalé dans le chapitre I, la gamme de solvants des polyamines : toutefois, on peut rappeler qu'elles sont solubles dans le dioxanne, insolubles dans le méthanol et l'eau.

Ces solubilités sont considérablement modifiées en présence de chlorure cuivrique :

Les polyamines précipitent dans les mélanges méthanol-dioxanne et eau-dioxanne (90/10). Dans le premier milieu, on peut solubiliser ces polyamines par addition d'une quantité équimoléculaire de $CuCl_2$ anhydre. Dans le second milieu, le sel n'entraine pas la polyamine en solution.

Réciproquement, on constate que la présence de polyamine favorise la solubilisation du chlorure cuivrique dans le dioxanne seul où il est normalement insoluble.

D'une manière générale, les complexes obtenus se sont révélés moins solubles dans le dioxanne que dans le mélange dioxanne-méthanol (10/90). Pour cette raison ainsi que pour sa bonne transparence dans l'U.V. jusqu'à 240 nm, nous avons sélectionné le second milieu comme solvant pour le reste de l'étude.

a) (+) poly [thio (N-méthyl-N-sec-butyl aminométhyl)-1 éthylène]

A Description des spectres :

1) la figure (37) représente les spectres U.V. du chlorure cuivri-

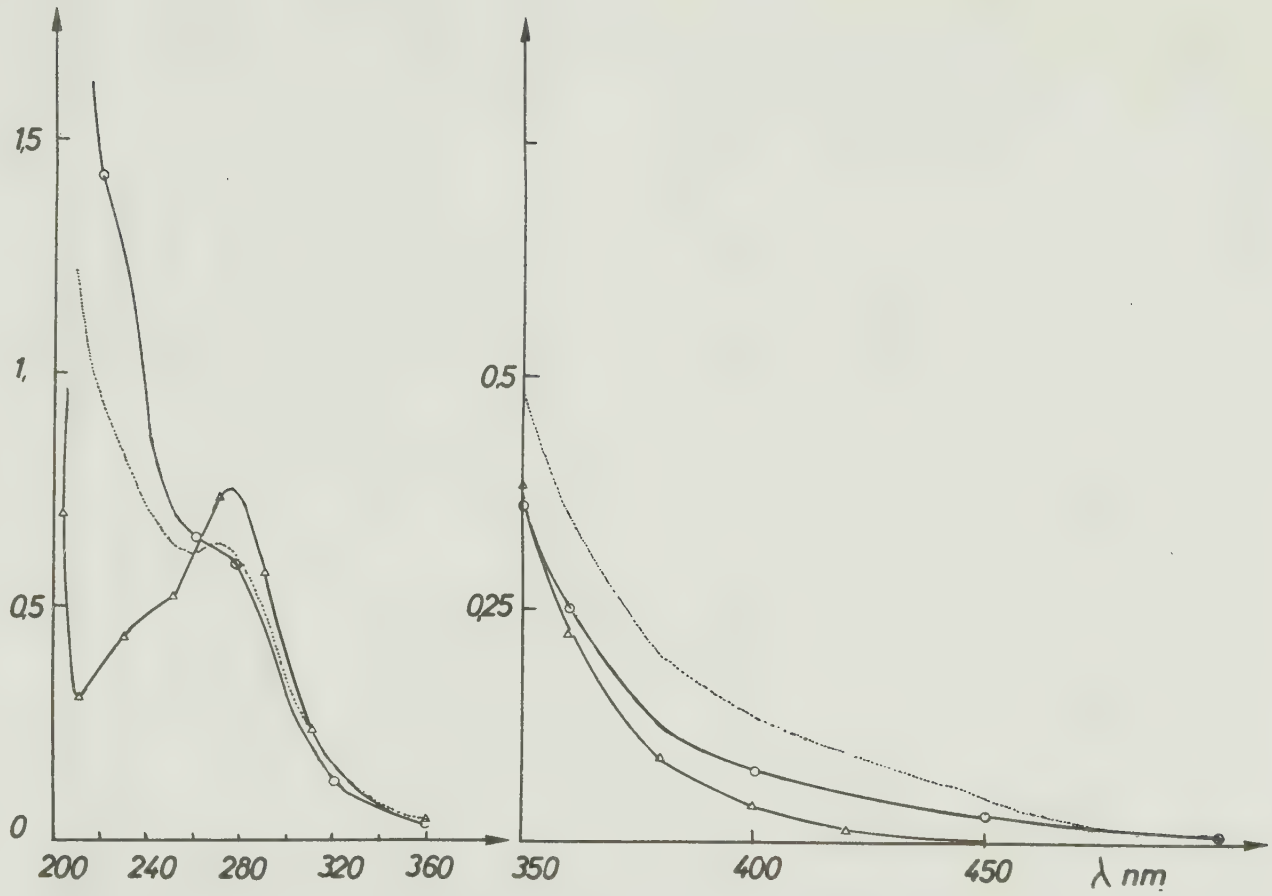


Figure 37 : Spectres U.V. de $CuCl_2$ seul, et en présence de poly, Me-sBu,E.S.A. ou de poly, Me-Phenet,E.S.A., dans le milieu dioxanne-méthanol (10:90) .

$CuCl_2$ △——△ + P,Me-sBu,E.S.A. ····· + P,Me-Phenet,E.S.A ○——○

que en solution dans le méthanol ($C_{CuCl_2} = 2,5.10^{-3}M$) et de $CuCl_2$ à la même concentration en présence d'une quantité équimolaire (en motif monomère) de (+) poly Me-sBu,ESA. $\delta = \frac{[CuCl_2]}{[Polymère]} = 1$

- Le spectre de $CuCl_2$ montre la bande de transfert de charge à $\lambda_{max} = 275$ nm due à la complexation de l'ion cuivrique par le méthanol.

- L'addition de polyamine modifie le spectre par :

- une diminution du coefficient d'absorption de cette bande, ce qui correspond à une diminution de la concentration en Cu^{++} complexé avec le méthanol,

- un déplacement du maximum de cette bande vers $\lambda_{max} = 270$ nm; dû uniquement à la superposition avec la bande nouvelle plus importante du complexe,

- une augmentation de l'absorption d'une part entre 350 et 500 nm et d'autre part, entre 200 et 260 nm.

2) Le chlorure cuivrique dans le méthanol ne présente, bien entendu, aucun phénomène d'activité optique.

Par ailleurs, la polyamine n'est pas soluble dans le milieu choisi en absence de $CuCl_2$. Dans le chapitre III, nous avons montré que dans le visible, la dispersion rotatoire de la polyamine est normale c'est à dire qu'elle ne présente pas d'effet Cotton.

La figure (38) représente la courbe de cette polyamine (Cp = $2.5.10^{-3}M$) en présence d'une quantité équimolaire de $CuCl_2$ dans le milieu défini précédemment (dioxanne-méthanol - 10/90).

On observe entre 300 et 500 nm, la manifestation d'un effet Cotton qui correspond certainement à une transition électronique de l'ion Cu^{++} complexé.

B Conclusions

Ces résultats constituent une manifestation certaine d'interactions à courte distance entre la (+) poly Me-sBu,ESA et le sel de $CuCl_2$.

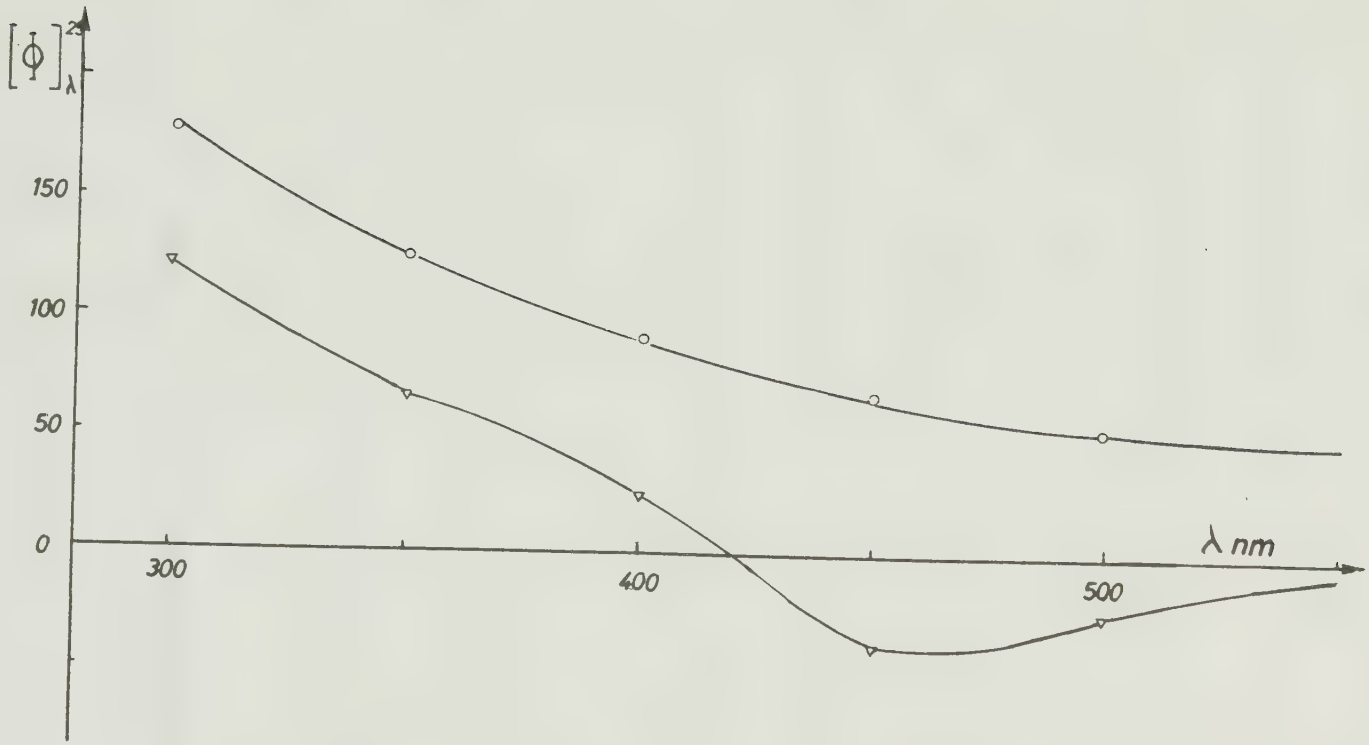


Figure 38 : Courbes de D.R.O. du poly[thio(N-méthyl-N-sec-butyl aminométhyl)-1 éthylène] dans le dioxanne, et en présence de $CuCl_2$ dans le milieu dioxanne-méthanol (10:90) .
polyamine o——o polyamine + $CuCl_2$ ▽——▽ (ϵ = 1)

Mais la faible rotation de la polyamine aliphatique complexée n'a pas permis de bénéficier de l'activité optique pour l'étude de la complexation.

La polyamine aromatique dont l'activité optique est relativement plus élevée a permis d'approfondir l'étude.

b) (-) poly [thio (N-méthyl-N -(phényl-1 éthyl) aminométhyl)-1 éthylène]

A Description des spectres :

1) la comparaison des spectres U.V. de $CuCl_2$ dissout dans le méthanol ($C_{CuCl_2} = 2{,}5.\ 10^{-3}M$) et pour $CuCl_2$ en présence de polyamine aromatique ($\tau_{CuCl_2} = 1$) montre que la complexation se traduit comme pour la poly Me-sBu,ESA par : (fig. 37)

- une diminution du coefficient d'absorption de la bande à 275 nm correspondant à Cu^{++} complexé avec le méthanol (bande de transfert de charge)
- l'augmentation de l'absorption entre 350 et 500 nm.

2) Nous avons tracé sur la figure (39) la D.R.O. du poly Me-Phenet, ESA pour des quantités croissantes de chlorure de cuivre ($0{,}2 < \tau < 3$)

On remarque que :

. pour $\tau = 0{,}2$, la D.R.O. est négative et normale. Les rotations molaires sont plus faibles que celles trouvées pour la polyamine en solution dans le dioxanne.

. A partir de $\tau = 0{,}8$, les D.R.O. deviennent anormales ; deux effets Cotton apparaissent pour 430 nm et 360 nm environ. Ces effets augmentent avec la concentration en sel.

3) Les courbes de D.C. de la polyamine pour deux taux de chlorure de cuivre ($\tau = 0{,}8$ et $\tau = 2$) sont représentées dans la figure 40.

L'association "polymère-$CuCl_2$" se traduit par l'apparition de 3 effets Cotton induits constitués par :

- deux bandes dichroïques liées aux bandes de transfert de charge ; elles sont positives et situées à $\lambda_i = 422$ nm et à $\lambda_i = 360$ nm.
- une bande négative correspondant à la transition d ⟶ d de l'ion Cu^{++} complexé à $\lambda_i = 700$ nm, qui devient optiquement active.

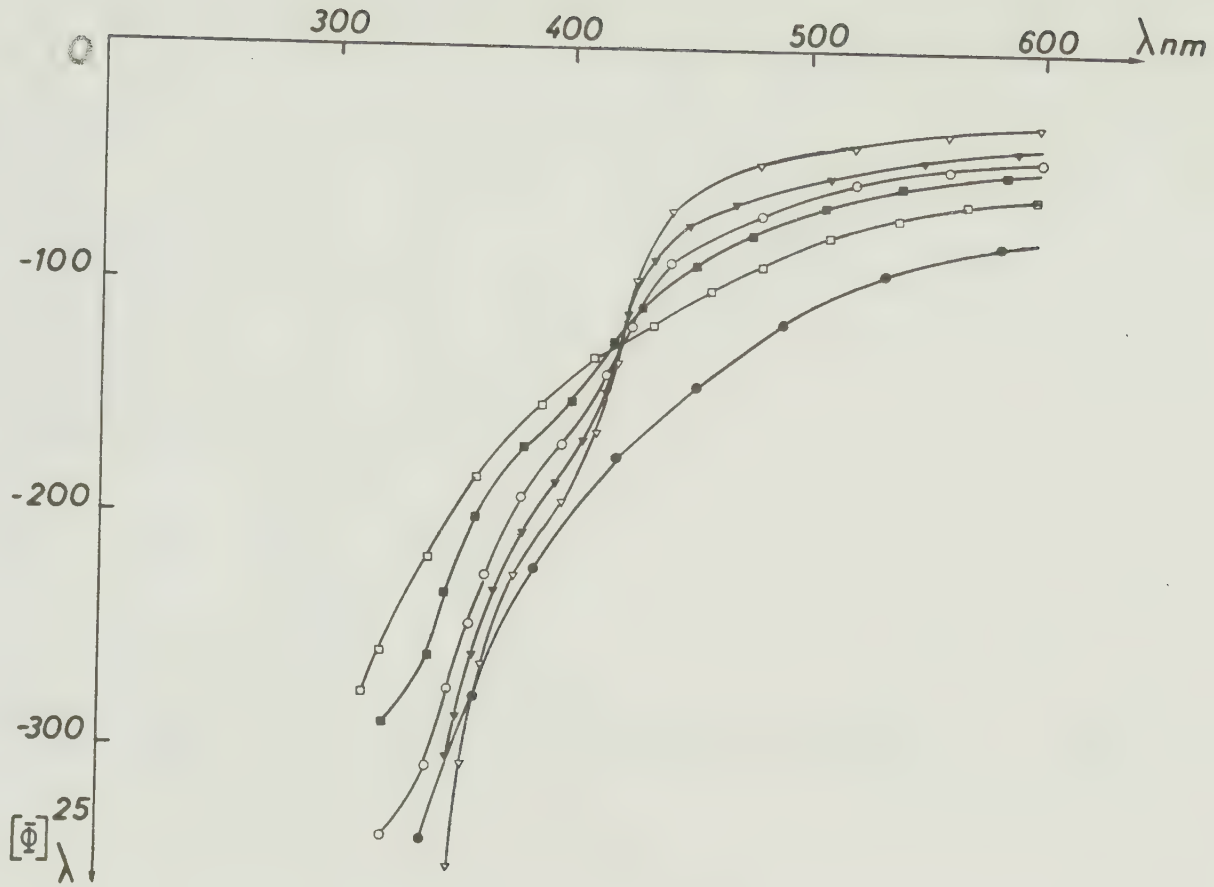


Figure 39 : Variations de D.R.O. du poly[thio(N-méthyl-N-(phényl-1 éthyl)aminométhyl)-1 éthylène] en fonction de la proportion de $CuCl_2$, dans le milieu dioxanne-méthanol(10:90)
ε = 0,2 ▫—▫ ε = 0,8 ■—■ ε=1,5 ○—○ ε = 2 ▼—▼ ε = 3 ▽—▽
polyamine dans le dioxanne ●—●

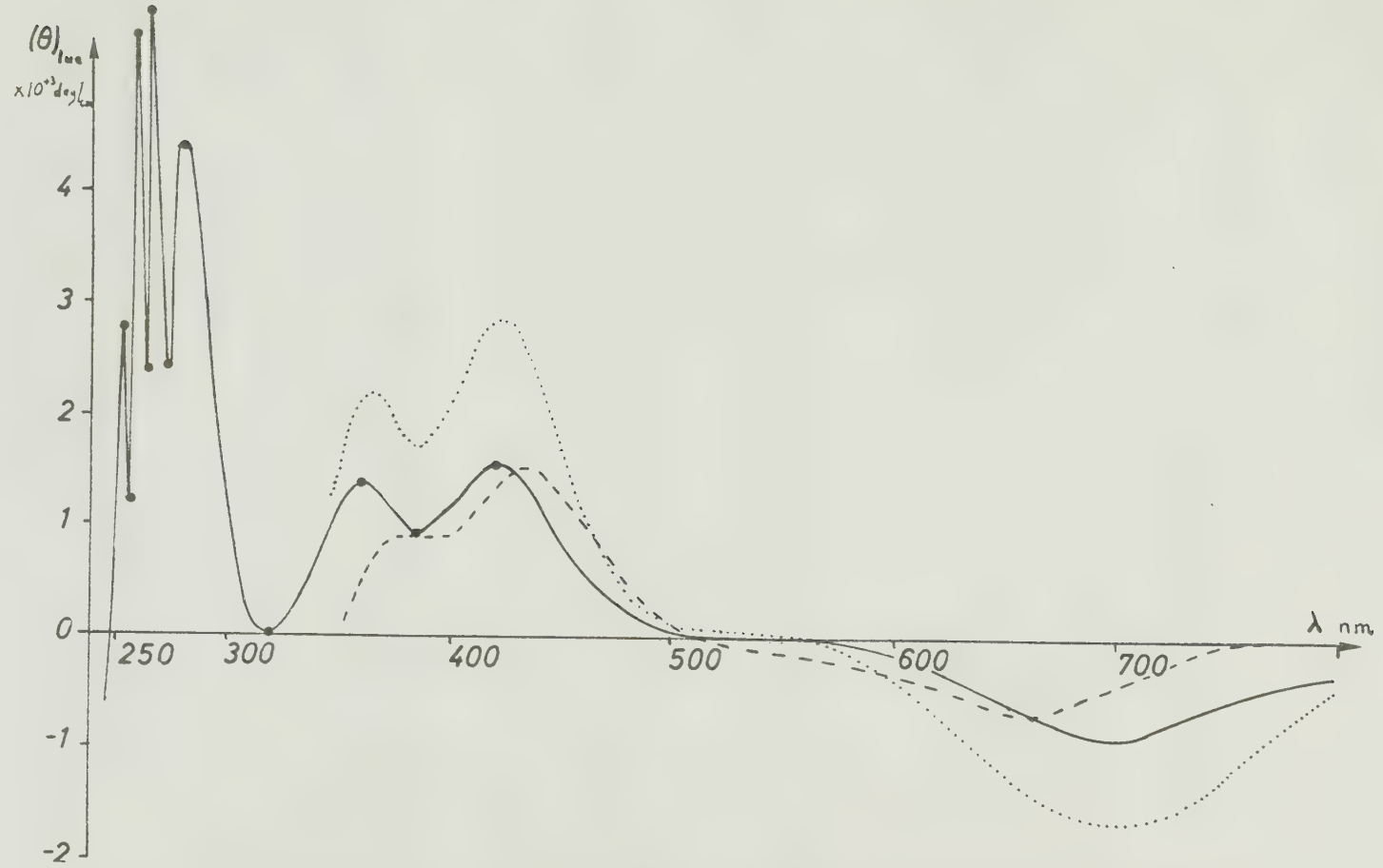


Figure 40 : Courbes de D.C. de poly [thio (N-méthyl-N-(phényl-1 éthyl) aminométhyl)-1 ethylène] et de poly thio méthyléthylène en présence de $CuCl_2$, dans le milieu dioxanne-méthanol (50:50).
P,Me-Phenet,E.S.A. : $\tau_{CuCl2} = 1$ ——— $\tau_{CuCl_2} = 2$ .....
P.S.P. : $\tau_{CuCl_2} = 2$ - - - - - -

Par ailleurs, on observe l'apparition d'une structure fine associée à la transition ^1L_b du chromophore aromatique que l'on n'observait pas pour la polyamine non complexée dans le dioxanne (chapitre III).

On peut noter que l'interaction avec HCl se traduit également par l'apparition d'une structure fine ^1L_b comme nous l'avons montré dans le chapitre III.

B Variations de l'absorbance et de l'ellipticité en fonction de la concentration en sel

Dans le but de relier la formation du complexe à la concentration en sel, nous avons comparé les variations de l'absorbance (D.O. lue) et de l'ellipticité (θ lue) en fonction du taux en $CuCl_2$, pour la longueur d'onde λ_i = 422 nm correspondant à une des bandes de transfert de charge du complexe (fig 40).

A l'oeil nu, on observe déjà sur les différents échantillons une augmentation de la coloration avec la concentration en sel ; puis à partir de τ = 8, le complexe commence à précipiter.

1) Ces observations se traduisent sur les figures 41 a et 41 b par un accroissement des valeurs de D.O. et de θ jusqu'à $\tau \simeq 8$.

Mais pour $\tau > 1$, elles ne tendent pas vers un palier correspondant à une complexation totale, bien qu'à $\tau > 8$, le complexe précipite.

2) A partir de données expérimentales fournies par l'U.V. et le D.C., nous avons tenté de déterminer une constante d'association K pour des valeurs faibles de τ_{CuCl_2} ($0,2 < \tau < 1$) par un calcul analogue à celui décrit pour le poly[sébacamide de (-) diamino-1,2 propane] en présence de $CaCl_2$ (86).

Le calcul a été fait à partir des hypothèses suivantes :

- $CuCl_2$ se fixe seulement sur le groupement aminé
- Le complexe formé est 1-1.

L'équilibre de complexion serait donc le suivant :

$$(\text{Polymère}) + (CuCl_2) \longrightarrow (\text{Polymère} - CuCl_2)$$

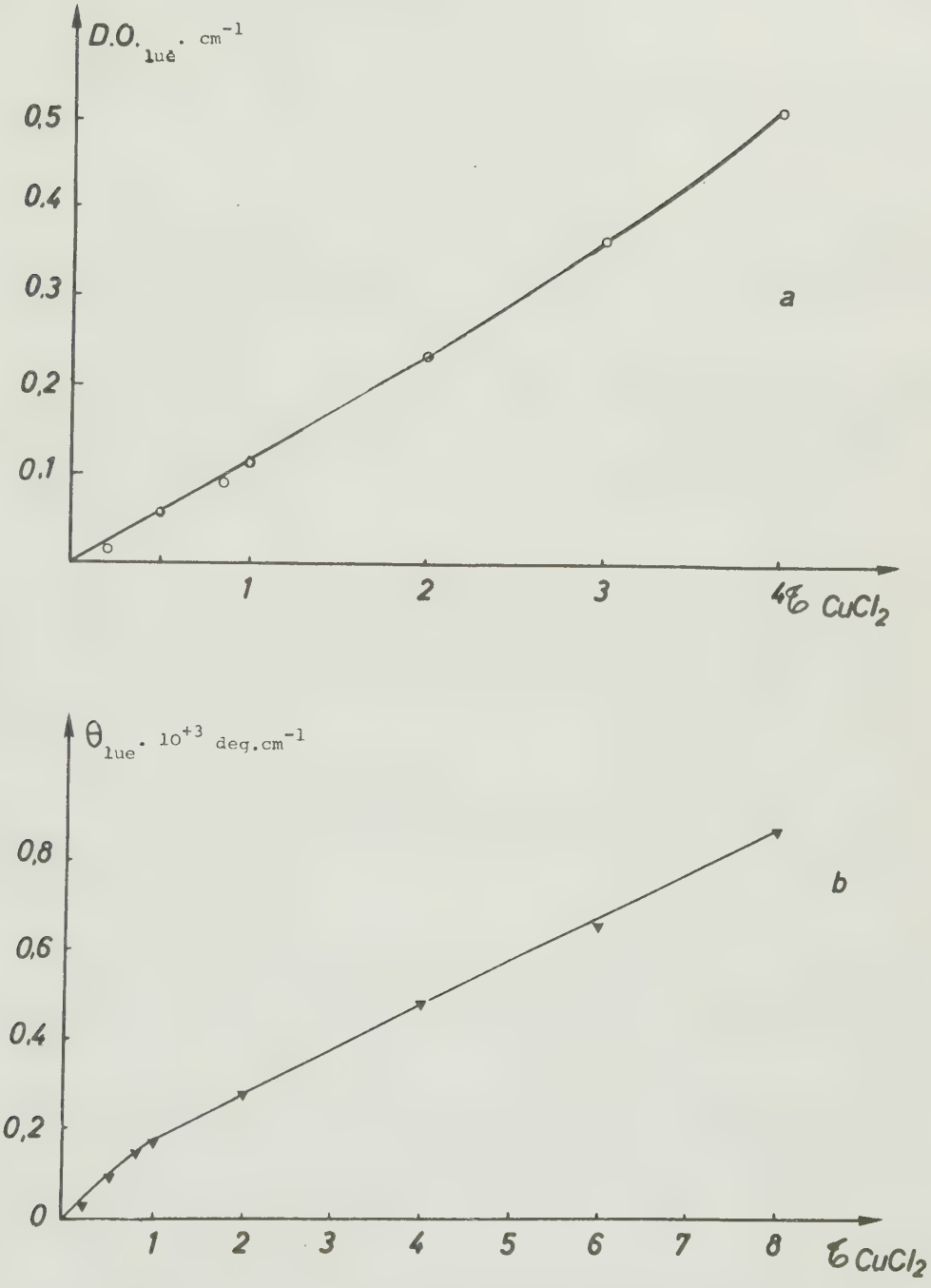


Figure 41 : Variations de l'absorbance (D.O. lue) et de l'ellipticité (θ lue) en fonction de la concentration en sel $CuCl_2$.
a) absorbance b) ellipticité

L'application de la loi d'action de masse à une telle réaction permet de définir une constante d'association K :

$$K = \frac{[\text{polymère} - CuCl_2]}{[CuCl_2]\,[\text{polymère}]}$$

n'a pas donné de résultat contrairement à l'association "polyamide-$CaCl_2$" (86)

Il faut donc admettre qu'en solution, les interactions de $CuCl_2$ et des groupes aminés portés par la macromolécule ne dépendent pas uniquement du complexe 1-1 isolé à l'état solide.

En particulier, la redissolution lente dans le milieu organique de ce complexe solide en présence d'un excès de sel, nous a conduit à envisager l'existence d'interactions de même nature avec les atomes de soufre de la chaîne principale.

3) Pour vérifier cette hypothèse, nous avons tracé le spectre de D.C. d'un échantillon de polythiométhyl éthylène optiquement actif (échantillon SPZ (-) TBG 25) en présence de $CuCl_2$ (σ = 2) dans le même milieu.

Cette courbe est représentée sur la figure 40 ; son allure est semblable à celle du poly Me-Phenet, ESA en présence de $CuCl_2$, dans les mêmes conditions.

On remarque l'apparition de trois effets Cotton induits dont les λ_i diffèrent nettement de ceux de la polyamine aromatique :

. les deux bandes dichroïques positives correspondant aux transferts de charges de l'ion Cu^{++} complexé sont maintenant situées à λ_i = 435 nm et à λ_i = 380 nm.

. La bande négative attribuée à la transition d ⟶ d de l'ion Cu^{++} devient optiquement active ; elle est maintenant située à λ_i = 660 nm.

Par conséquent, le chlorure de cuivre se complexe sur le polythiométhyl éthylène.

Les interactions avec $CuCl_2$ au niveau des groupes thioéther doivent également exister dans les poly thio aminométhyl éthylène.

Toutefois les phénomènes observés sont complexes. On ne peut pas raisonnablement envisager d'hypothèses précises quant à leur nombre et à leur nature exacte. La première étape de ce travail serait l'étude de molécules modèles adéquates dont il faudra déjà réaliser la synthèse.

V-4 CONCLUSIONS

D'après les résultats précédents, il ne fait aucun doute que les poly thio aminométhyl éthylène interagissent avec le chlorure de cuivre en solution dans le mélange dioxanne-méthanol (10/90).

Cependant la détermination de la nature exacte de ces interactions apparaît compliquée. $CuCl_2$ se complexe non seulement avec les groupes amines mais aussi avec les atomes de soufre des groupes thioéthers. En effet, nous avons découvert que le poly thio méthyléthylène placé dans les mêmes conditions induit également des effets Cotton dans le visible au niveau des transitions électroniques de l'ion Cu^{++} complexé.

Compte tenu de l'incertitude qui demeure sur la nature de ces différents complexes, on n'a pas pu, pour l'instant, déterminer de constantes d'association mêmes apparentes.

Il n'en demeure pas moins que ces complexes présentent un intérêt certain à l'état solide par la modification des polymères. En particulier, comme pour le polychlorhydrate, on observe une stabilisation importante à la chaleur et à l'oxydation.

La mise en évidence de l'interaction, du chlorure cuivrique d'une part avec le poly thio aminométhyl éthylène et d'autre part, avec le poly thio méthyléthylène confirme la supériorité des phénomènes fondés sur l'activité optique par rapport à l'absorption U.V. pour la mise en évidence d'interactions sur les macromolécules.

R E S U M E E T C O N C L U S I O N

Les différentes recherches effectuées au Laboratoire sur les polymères optiquement actifs et, plus particulièrement, sur les polyacides carboxyliques et les polyamides ont abouti à la conclusion suivante : les phénomènes liés à l'activité optique (pouvoir rotatoire, dispersion de la rotation optique, dichroïsme circulaire ou D.C.) peuvent être avantageusement utilisés pour l'étude des réactions ou d'interactions chimiques des polymères ; en particulier, pour des polymères réactifs, ionisables ou complexants en solution, à condition pour l'instant, qu'ils soient stéréo-irréguliers.

Dans cet ordre d'idées, l'étude de polyamines présentait un intérêt certain par les possibilités d'ionisation, de fixation d'ions sur sites et de complexation du type donneur-accepteur qu'elles offrent.

Le développement des recherches dans ce sens nécessitait la préparation de polymères bien définis du point de vue du motif et de la polymérisation. A l'époque, les époxydes étaient une des classes de composés dont on avait bien étudié la polymérisation.

Dans un premier temps, nous avons donc tenté d'appliquer les connaissances acquises sur ce type de monomères en polymérisant un dérivé aminé correspondant ; la N-N-diéthyl-N-(oxirannyl-2 méthyl) amine ou Et-Et,EOA.

Pour l'obtention de polymères optiquement actifs, ce type de monomères offrait trois possibilités :

- par l'intermédiaire du centre chiral placé sur la chaîne principale avec un substituant R achiral.

1) Polymérisation stéréoélective du monomère racémique par des amorceurs asymétriques,

2) Polymérisation des antipodes optiques dédoublés par des amorceurs usuels.

- par un centre chiral introduit dans la chaîne latérale au moyen des substituants R^1 ou R^2 du groupement aminé.

3) Polymérisation de thiirannes aminés dérivés d'amines secondaires optiquement actives:

Malheureusement, nous n'avons obtenu que des polymères à bas poids moléculaires à partir de la N-N-diéthyl-N-(oxirannyl-2 méthyl) amine.

Dans un second temps, nous avons synthétisé le dérivé soufré correspondant, le N-N-diéthyl-N-(thiirannyl-2 méthyl)amine ou Et-Et,ESA qui offre exactement les mêmes possibilités que le dérivé Et-Et,EOA pour l'obtention de polymères optiquement actifs.

Avant d'aborder l'étude des propriétés et de leurs relations avec l'activité optique, il était nécessaire d'abord d'analyser cette activité optique et de la relier aux chromophores présents : thioéther, amine, squelette hydrocarboné, auxquels on peut ajouter celle du chromophore phénylé dans la polyamine aromatique. Cette étude a permis d'attribuer une origine à chacune des transitions électroniques optiquement actives observées dans l'U.V.

La quaternarisation par les protons de ces polybases faibles et le comportement polyélectrolytique ont été étudiés dans différents milieux, aqueux et hydroorganiques (car les polymères sous forme aminée sont insolubles dans l'eau), par les méthodes liées à l'activité optique (D.R.O. et D.C.) associées aux techniques plus habituelles d'étude des polyélectrolytes (titrages potentiométriques et viscosimétriques).

Enfin, nous avons abordé l'étude des interactions en solution, en particulier avec $CuCl_2$.

Ce mémoire est divisé en cinq chapitres :

Chapitre I : Polyamines du type poly [oxy (N-N-diéthyl aminométhyl)-1 éthylène] et poly [thio (N-R^1 - N-R^2 aminométhyl)-1 éthylène] dérivés d'amines secondaires achirales et racémiques.

L'utilisation de systèmes amorceurs habituellement utilisés pour

le méthyl oxiranne tels que les organométalliques et les organométalliques modifiés n' a conduit qu'à des polymères liquides avec le N-N-diéthyl-N-(thiirannyl-2 méthyl) amine (Et-Et,EOA) ; ils se sont révélés rapidement inutilisables pour les études envisagées.

Le cycle oxiranne déjà peu réactif par lui-même est défavorisé par l'association préférentielle de l'acide de LEWIS sur le doublet de l'azote ; en outre, l'acidité du proton tertiaire porté par le cycle doit également intervenir.

Une des possibilités pour favoriser la polymérisation était d'augmenter la réactivité du cycle en substituant un atome de soufre à l'oxygène. Le dérivé thiiranne aminé correspondant : le N-N-diéthyl-N-(thiirannyl-2 méthyl) amine (Et-Et,ESA) a été synthétisé et polymérisé par différents amorceurs.

Nous avons d'abord déterminé les meilleures conditions de polymérisation par l'utilisation d'amorceurs qui s'étaient révélés efficaces et quelquefois stéréosélectifs pour la polymérisation du méthyl thiiranne. La polymérisation de l'Et-Et,ESA par les systèmes $ZnEt_2/H_2O$ (1 : 1), $ZnEt_2$/MeOH (1 : 2) et les D tartrates de cadmium et de zinc a conduit à des polymères de hauts poids moléculaires.

Les amorceurs organométalliques modifiés qui ont donné les masses les plus élevées, ont été sélectionnés pour la polymérisation des homologues supérieurs dérivés d'amines tertiaires N-substituées racémiques et chirales (R^1 - R^2, ESA).

Nous avons caractérisé les polymères obtenus par un certain nombre de méthodes d'analyse (IR, UV, RMN et dosage potentiométrique).

Les résultats obtenus concordent avec une structure chimique de type polythioéthylène comportant un groupement aminé situé sur la chaîne latérale de chaque motif.

Les polymères sont collants, élastiques, incolores et instables, en atmosphère ambiante, sous forme aminée.

La transformation en polychlorhydrates a permis une bonne stabilisation à la chaleur et à l'oxydation et par conséquent, une bonne conservation en atmosphère sèche pendant plusieurs mois.

Cette méthode de conservation s'est révélée généralisable à toutes les polyamines instables.

Quelques analogies avec la réaction de polymérisation des thiiranes monoalkylés ont été observées mais nous n'avons relevé aucune preuve de stéréorégularité pour les poly thio aminométhyl éthylène.

Chapitre II : Polyamines optiquement actives du type poly [thio (N-N-dialkyl aminométhyl)-1 éthylène].

Les trois possibilités données dans l'introduction ont été exploitées.

1) La polymérisation stéréoélective du monomère Et-Et,ESA pour l'amorceur asymétrique $ZnEt_2$/(-) ter-butyléthylène glycol a donné deux fractions (a) et (b) de polyamines optiquement actives ne différant que par leurs viscosités et leurs pouvoirs rotatoires spécifiques. Seules les fractions (a) dont les caractéristiques sont identiques aux polymères racémiques correspondants ont été retenues pour les études ultérieures. L'identification des fractions (b) plus solubles necessiterait une étude approfondie de la polymérisation stéréoélective de ce type de monomère qui sortait du cadre de notre travail.

La polymérisation stéréoélective a présenté un autre intérêt : elle a permis l'obtention de monomère Et-Et,ESA partiellement enrichi en isomère lévogyre palliant ainsi l'échec du dédoublement du racémique par cristallisations fractionnées.

2) La polymérisation de cet antipode optique partiellement enrichi par le système $ZnEt_2$/MeOH (1 : 2) a donné une polyamine optiquement active dont la pureté optique, comme dans le cas précédent reste indéterminée pour l'instant.

3) La polymérisation des (+) N-sec-butyl-N-méthyl-N-(thiirannyl-2 méthyl) amine (Me-sBu,ESA) et (-) N-méthyl-N-(phényl-1 éthyl)-N-(thiirannyl-2 méthyl) amine pour les systèmes $ZnEt_2/H_2O$ (1 : 1) et $ZnEt_2$/MeOH (1 : 2) a donné des polyamines optiquement actives.

Dans chacun des cas considérés, pour un même monomère, les résultats analytiques des poly aminométhyl thiiranne optiquement actifs, sont analogues à ceux des polymères dérivés du monomère racémique correspondant.

Cette première étape de notre travail nous a donné une série de polyamines nouvelles, optiquement actives et stéréoirrégulières.

Chapitre III : Analyse de l'activité optique des poly [thio (N-N-diéthyl aminométhyl)-1 éthylène] et poly [thio (N-R^1 - N-méthyl aminométhyl)-1 éthylène] optiquement actives.

L'activité optique des polyamines originales synthétisées a été analysée en fonction des chromophores présents : thioéther, amine, squelette hydrocarboné et aromatique, dans le cas du poly, Me-Phenet, ESA.

La comparaison avec des composés modèles ne possèdant qu'un type de chromophore à la fois, a permis de distinguer qualitativement les contributions partielles des différentes transitions électroniques.

La poly, Et-Et,ESA, sous forme amine libre, (solvants organiques) présente deux effets Cotton attribués, le premier à λ_i = 242 nm à la transition $3p_{xS} \longrightarrow 3d_{yzS}$ du chromophore thioéther, le second pour λ_i = 210 nm à la transition $n \longrightarrow \sigma^*$ résultant de la présence du doublet libre de l'azote.

Le passage sous forme chlorhydrate d'amine s'accompagne d'une importante modification de l'activité optique. Elle se traduit par une inversion de signe de la D.R.O., une modification des spectres U.V., D.R.O., et D.C et par le passage d'une D.R.O. complexe à une D.R.O. simple.

Le polychlorhydrate d'Et-Et,ESA, dans l'eau, présente trois effets Cotton (λ_i = 240 nm, λ_i = 217 nm, λ_i = 192 nm) attribués aux transitions électroniques du chromophore thioéther; la bande $n \longrightarrow \sigma^*$ disparaît dans l'U.V. lointain (capture du doublet libre par un proton).

Le calcul de la rotation molaire à partir des 3 bandes dichroïques accessibles du (-) poly Et-Et,ESA, HCl ($[\Phi]_{d,} = + 90°5$) par la relation de KROENIG-KRAMERS simplifiée au cas de bandes dichroïques gaussiennes montre que ces transitions exercent relativement peu d'influence sur l'activité optique du polymère; cette activité optique dépend principalement des transitions électroniques,situées dans l'U.V. lointain , dues vraisemblablement aux chromophores du squelette hydrocarboné et des groupes amines.

Comme pour le poly Et-Et,ESA, la quaternarisation des fonctions amines des polyamines à centres chiraux dans la chaîne latérale (P, Me-sBu, ESA et P, Me-Phenet, ESA) se traduit par une modification des spectres, une diminution et non une inversion des rotations optiques et la disparition de la transition $n \rightarrow \sigma^*$ de l'azote libre dans l'U.V. lointain.

En outre, les polychlorhydrates d'amines dans l'eau révèlent la présence d'un effet Cotton, à 230 nm, du chromophore thioéther. Cet effet est plus faible que celui de son homologue dans le poly thio méthyléthylène et dans le poly thio aminométhyl éthylène stéréoélu.

L'explication est fondée sur l'éloignement du centre chiral latéral mais elle implique nécessairement que l'influence du centre chiral de la chaîne principale soit faible par suite d'une compensation interne de la distribution peu différente de 50/50 des deux configurations possibles à ce niveau.

Les spectres de la polyamine aromatique comparés à ceux des polyamines aliphatiques, présentent en plus les transitions du chromophore phénylé (^1L_a , ^1L_b , ^1B_a) aisément discernables uniquement pour la forme chlorhydrate, par suite de la disparition de la bande $n \rightarrow \sigma^*$ de l'amine tertiaire.

Chapitre IV : Comportement polyélectrolytique et activité optique des poly amino-méthyl thiirannes quaternarisés par des protons.

Les polyamines préparées ne sont pas solubles dans l'eau ; toutes les études ont donc été menées "en retour" à partir de la forme acide conjugué représentée par le polychlorhydrate d'amine.

Dans ces conditions, les polymères se comportent initialement comme des polyélectrolytes. Cependant, une séparation de phases apparaît très rapidement avec la déprotonation des sites chargés ; elle se traduit sur les courbes potentiométriques de titration (en présence de sel) par un palier de précipitation qui dépend des substituants R^1 et R^2 du groupement aminé latéral.

A un encombrement plus important des substituants R^1 ou R^2 correspond une diminution du pH au seuil de précipitation et une insolubilité plus rapide de la polyamine, (dans l'ordre décroissant : P,Et-Et,ESA, P,Me-sBu,ESA, P, Et-sBu,ESA et P,Me-Phenet,ESA)

Ces résultats se retrouvent dans le comportement viscosimétrique des solutions aqueuses de polychlorhydrates de R^1 - R^2,ESA.

Les viscosités intrinsèques, déterminées par la relation de FUOSS, des polychlorhydrates d'amines aliphatiques sont d'autant plus faibles que R^1 et R^2 sont encombrés.

Dans le cas où R^2 est aromatique, on retrouve un phénomène analogue aux solutions aqueuses de poly-2-vinyl pyridine partiellement déprotonées. La dilution des chaînes du polychlorhydrate par l'eau provoque une hydrolyse partielle qui se traduit par une chute de la viscosité réduite.

L'étude des titrages potentiométriques par KOH a montré que l'espèce précipitée est uniquement constituée de chaînes de polyamines entièrement déprotonées. La courbe de neutralisation suit la relation d'HENDERSON-HASSELBACH dans la partie soluble, et la relation de LINDERSTROM-LANG pendant la précipitation.

Ceci nous a amené à rechercher des milieux hydroorganiques pour reculer le seuil de précipitation. Le milieu KCl 0,05 M/acétonitrile (50/50) a permis d'étendre jusqu'à $\bar{\alpha}$ = 0,45 le domaine de solubilité limité initialement à $\bar{\alpha}$ = 0,1 pour le poly Et-Et,ESA,HCl.

Dans ce milieu, nous avons comparé les titrages potentiométrique, viscosimétrique et les propriétés liées à l'activité optique pendant la neutralisation.

Les pKa et les viscosités réduites restent sensiblement constants, l'évolution des propriétés optiques ne résulte donc que de l'ionisation.

et non d'un changement de l'équilibre conformationnel conformément à ce que l'on pouvait s'attendre de ces polymères stéréoirréguliers. En conclusion, ces polyamines se comportent comme des polybases classiques, mise à part, la faible solubilité due à la présence des substituants R^1 - R^2 de la chaîne latérale.

Chapitre V : Interactions avec $CuCl_2$ des poly [thio (N-R^1 - N - méthyl aminométhyl)-1 éthylène] chirales en milieu organique.

Des interactions, dans le milieu dioxanne/méthanol (10/90), ont été mises en évidence entre les poly N-R^1 - N-méthyl, ESA optiquement actifs et $CuCl_2$.

Elles se traduisent par l'apparition de bandes de transfert de charge et d'effet Cotton induits attribués à l'ion Cu^{++} complexé.

Cependant, la détermination de la nature exacte de ces interactions apparaît compliquée. $CuCl_2$ se complexe non seulement avec les groupes amines mais aussi avec les atomes de soufre du groupe thioéther. En effet, le poly thio méthyléthylène placé dans les mêmes conditions induit également des effets Cotton dans le visible au niveau des transitions électroniques de l'ion Cu^{++} complexé.

Compte tenu de l'incertitude qui demeure sur la nature de ces différents complexes, et des différents équilibres en présence, on n'a pas pu pour l'instant, déterminer de constantes d'association mêmes apparentes.

L'étude de molécules modèles adéquates contribuerait à faciliter la compréhension des phénomènes observés.

Il n'en demeure pas moins que ces complexes présentent un intérêt certain à l'état solide par la modification des polymères. En particulier, comme pour le polychlorhydrate, on observe une stabilisation importante à la chaleur et à l'oxydation.

En conclusion, ces résultats peuvent-être considérés dans le cadre de différents domaines :

- nous avons obtenu des renseignements sur les interférences provoquées par des substituants du type " bases de Lewis " dans la polymérisation par ouverture de cycle; la basicité relative de ces substituants, la taille des cycles peut conduire à des règles de polymérisation que l'on pourrait renforcer par des études cinétiques et le test de nouveaux amorceurs.

- le rôle du carbone asymétrique n'a abouti jusqu'à présent qu'à receuillir des faits, mais l'étude de la stéréoélection d'une part, de l'influence positionnelle du centre chiral latéral par rapport au centre chiral du cycle d'autre part, contribuerait à approfondir l'étude de ces phénomènes.

- mais en soi-même, la création de voies d'accès de polybases d'un type nouveau, dont l'hydrophobie et la basicité sont réglables et qui, en plus, peuvent- être marquées par un carbone asymétrique au niveau de l'azote ou dans la chaîne polymérique, a ouvert tout un domaine pour l'étude des propriétés de ces polymères en tant que polyélectrolytes ou polymères complexants.

- leur hydrophobie et leur pouvoir floculant non négligeable dans l'eau permet d'envisager leur utilisation dans le domaine des applications industrielles.

P A R T I E E X P E R I M E N T A L E

I SYNTHESE DES MONOMERES RACEMIQUES ET OPTIQUEMENT ACTIFS

1) N-N-diéthyl -N-(oxirannyl-2 méthyl) amine ou Et-Et,EOA :

200 g. d'épichlorhydrine (2,16 moles) et 3 g. d'eau sont mélangés avec une bonne agitation dans un ballon tricol muni d'un réfrigérant à reflux.

On ajoute goutte à goutte 157,6 g. de diéthylamine (2,16 moles) de telle façon que la température soit maintenue entre 28°C $< \theta° <$ 30°C.

L'addition dure 6 à 8 h. environ. Vers la fin de l'addition, il est nécessaire de chauffer pour maintenir cette température.

Après la réaction, le mélange est agité avec 3 moles de soude (solution à 35%) pendant 1 heure. Il se produit une élévation de température qu'il faut combattre. Le chlorure de sodium précipite.

Après filtration et décantation, la couche supérieure est encore une fois agitée avec 100 cm3 d'une solution de potasse à 50%. Il ne doit plus y avoir de précipitation et la couche supérieure est séparée et séchée sur SO_4Na_2 anhydre.

Après distillation sous pression réduite, sur hydrure de calcium et pastille de potasse pour éviter toute carbonatation, on recueille 130g d'Et-Et,EOA.

$Eb\ /_{4mm}$ = 36° Rdt = 45%

1') N-N-diéthyl-N-(thiirannyl-2 méthyl) amine ou Et-Et,ESA :

A une solution contenant 97 g. de thiocynate de potassium (1 mole) dans 300 cm3 d'un mélange d'eau-éthanol, (50/50), on ajoute goutte à goutte 129 g. de Et-Et, EOA sous bonne agitation.

L'agitation est maintenue pendant 24 h. à la température ambiante.

La phase supérieure est séparée, et agitée de nouveau avec une solution contenant 25 g de KSCN dans 100 cm3 d'un mélange H_2O-éthanol (50/50) pendant 1 heure.

La phase organique est extraite au chloroforme et la solution est séchée sur SO_4Na_2 anhydre.

Ensuite, le chloroforme est évaporé et l'amine distillée sur H_2Ca et pastille de KOH.

On recueille 75g de Et-Et,ESA

$Eb_{3\ mm}$ = 43-44°C Rdt = 50%

Dosage : $C_7H_{15}N\ S$ (145) Calculé N 9,65

Trouvé N 9,80

Le dosage de l'azote est fait par analyse volumétrique selon la méthode décrite par F. PELLERIN (87)

La masse moléculaire déterminée par titrage potentiométrique avec HCl 1M : 146 ± 1,5.

2) N-sec-butyl-N-méthyl-N-(oxirannyl-2-méthyl) amine ou Me-sBu,EOA:

Le procédé est le même que celui de l'Et-Et,EOA.

A partir de 44g de (±) N-méthyl méthyl-1 propylamine (0,5 mole) on obtient 24 g de Me-sBu,EOA.

Eb_{3mm} = 39-40°C Rdt = 33%

dosage $C_8H_{17}N\ O$ (143) Calculé C 67,1 H 11,80 N 9,79

Trouvé C 66,24 H 11,80 N 9,73

2') N-sec-butyl-N-méthyl-N-(thiirannyl-2 méthyl) amine ou Me-sBu,ESA

On utilise le même procédé que celui décrit pour l'Et-Et,ESA.

A partir de 24g de Me-sBu,EOA (0,75 mole), on obtient 13,5g de Me-sBu,ESA.

$Eb_{3\ mm}$ = 52-54°C Rdt = 50%

Dosage	$C_8H_{17}N\ S$ (159)	Calculé	C	60,37	H	10,69	N	8,80	S 20,12
		Trouvé	C	59,60	H	10,71	N	8,92	S 20,51

La détermination de la masse moléculaire par analyse potentiométrique (HCl 1 M) donne une valeur :

M = 160 ± 1,5

3) N-sec-butyl-N-éthyl-N (oxirannyl-2 méthyl) amine ou Et-sBu,EOA:

D'après le procédé décrit pour l'Et-Et,EOA, à partir de 30,6g de (±) N-éthyl méthyl-1 propylamine (0,3 mole) on obtient 11g de Et-sBu,ESA

$Eb_{3\ mm}$ = 49-50°C Rdt ≃ 30%

Dosage	$C_9H_{19}N\ O$ (157)	Calculé	C	68,7	H	12,1	N	8,91
		Trouvé	C	68,94	H	12,2	N	8,96

3') N-sec-butyl-N-éthyl-N-(thiirannyl-2 méthyl) amine ou Et-sBu,ESA:

Pour le procédé décrit pour l'Et-Et,ESA, à partir de 11 g de Et-sBu,ESA (0,07 mole), on obtient 6,5 g de Et-sBu,ESA.

Eb_{3mm} = 62-64°C Rdt ≃ 50%

Dosage	$C_9H_{19}N\ S$ (173)	Calculé	C	62,42	H	10,98	N	8,09	S	18,49
		Trouvé	C	62,22	H	10,97	N	8,19	S	19,07

La masse moléculaire déterminée par analyse potentiométrique (HCl 1M) :

M = 173,7 ± 1,5

4) N-méthyl-N-(phényl-1 éthyl)-N-(oxirannyl-2 méthyl) amine ou Me-Phenet,EOA :

Par un procédé identique à celui de l'Et-Et,EOA, on obtient 13 g de Me- , EOA à partir de 31 g (±) N-méthyl-N-phényl-1 éthylamine (0,23 mole)

$Eb_{3\ mm}$ = 88°C Rdt ≃ 30%

Dosage $C_{12}H_{17}N\ O$ (191)	Calculé	C	75,39	H	8,9	N	7,3
	Trouvé	C	75,06	H	8,4	N	7,5

4') N-méthyl-N-(phényl-1 éthyl)-N-(thiirannyl-2 méthyl) amine ou Me-Phenet, ESA:

Par un procédé identique à l'Et-Et,ESA, on obtient 6,5g de Me-Phenet,ESA à partir de 13g de Me-Phenet,EOA (0,07 mole)

Eb_{3mm} = 104°C Rdt ≃ 45 %

dosage $C_{12}H_{17}N\ S$ (207)	Calculé	C	69,56	H	8,21	N	6,76	S	15,46
	Trouvé	C	69,62	H	8,32	N	6,86	S	15,40

Par titrage potentiométrique (HCl 1M) on obtient la masse moléculaire M = 209 ± 2

Les monomères optiquement actifs sont préparés d'une façon identique à ce qui vient d'être décrit pour les monomères racémiques.

5) Préparation des amines secondaires racémiques et optiquement actives :

a) dédoublement de la (±) méthyl-1 propylamine

A 1500 g d'acide D tartrique (10 moles) dissouts dans 3,8 l d'eau, on ajoute goutte à goutte 750 g (10 moles) de méthyl-1 propylamine

racémique, en maintenant la température au dessous de 60°C.

A la fin de l'addition, on ajoute environ 200 ml d'acide acétique glacial. A la première cristallisation, on recueille environ 950 g de D tartrate de (S) méthyl-1 propylamine qui sont redissouts dans 1,6litres d'eau additionnée de 5 % d'acide acétique.

Trois recristallisations successives suffisent pour obtenir 80 g de S méthyl-1 propylamine optiquement pure après régénération par KOH à partir du D tartrate isolé.

$Eb_{760\ mm}$ = 63°C Rdt $\simeq$ 15% à partir de l'amine racémique

b) dédoublement de la (±) phényl-1 éthylamine:

Elle a été dédoublée d'après le procédé décrit par A.W. INGERSOLL dans "Organic Syntheses" (40)

c) méthylation des amines primaires optiquement actives ou racémiques :

Ce procédé a été employé pour méthyler les méthyl-1 propylamine et phényl-1 éthylamine racémiques et optiquement actives.

A une mole d'amine, on ajoute goutte à goutte 110 g (1 mole en léger excès) d'aldéhyde benzoïque. La température s'élève au fur et à mesure de l'addition et le milieu réactionnel se trouble.

On ajoute ensuite 100 ml d'éther sulfurique. La phase aqueuse est décantée et séparée, la couche éthérée est séchée sur du chlorure de calcium pendant la nuit.

On évapore l'éther. A l'imine formée, additionnée de 5 g d'acétate d'éthyle, on ajoute goutte à goutte 135 g de sulfate de méthyle (1 mole en léger excès) préalablement neutralisés par CO_3Na_2 pour éviter l'hydrolyse de la benzaldimine.

La température monte rapidement, on le maintient vers 70°C. Après addition complète, le mélange est agité pendant une heure puis laissé

reposer pendant la nuit.

75 ml d'eau sont ensuite ajoutés à l'huile jaune claire jusqu'à hydrolyse totale. L'aldéhyde benzoïque se sépare et après vérification de l'acidité du mélange aqueux, il est entrainé à la vapeur.

On ajoute à la solution restante froide, 360 g d'une solution de soude à 30% en maintenant la température au dessous de 30°C.

L'amine est décantée, séchée et distillée sur pastilles de potasse. Le rendement est d'environ 70%.

(+) N-méthyl méthyl-1 propylamine $Eb_{760\ mm}$ = 74° ± 1°C

(-) N-méthyl phényl-1 éthylamine Eb_{12mm} = 72° ± 2°C

d) <u>préparation de la N-éthyl méthyl-1 propylamine</u> :

A 216 g de méthyléthyl cétone (3 moles) on ajoute goutte à goutte, 500 ml d'éthylamine (7,5 moles) sous bonne agitation. La température du milieu est maintenue $-2° < \theta^{\circ}C < 0°C$. Dans le mélange, on a ajouté préalablement 100 g de tamis moléculaire sec et 2 g d'hydrure de calcium pour éliminer l'eau formée.

Le milieu est agité pendant 5 jours environ. On filtre et lave le tamis moléculaire à l'éther éthylique anhydre.

Le mélange réactionnel additionné de solutions éthérées est distillé sous pression atmosphérique. Après élimination de l'éthylamine qui n'a pas réagi, de l'éther éthylique, on obtient 127 g de cétimine. ($99° < \theta^{\circ}C < 103°C$)

La cétimine est versée dans 1500 cm3 d'éthanol absolu, on ajoute sous bonne agitation, 57 g de borohydrure de sodium en petites quantités car le mélange s'échauffe rapidement jusqu'à 60°C.

L'agitation est maintenue pendant 3 jours.

On entraine la solution d'amine dans l'éthanol. On acidifie cette solution par HCl. On évapore ensuite l'éthanol, il reste des cristaux blancs de chlorhydrate d'amine.

Après régénération par NaOH (solution à 50%), on distille l'amine, on recueille 20 g d'amine N éthylée.

$Eb_{760\ mm}$ = 98°C Rdt 20%

II POLYMERISATION

1) Réactifs :

a) solvants :

Le benzène et le toluène sont distillés sur sodium et sous atmosphère d'azote.

b) amorceurs :

Le diéthylzinc (en solution à 25% dans l'heptane) est distillé sous pression réduite et titré par complexométrie par l'EDTA (88).

Le triéthylaluminium est dissout dans l'heptane et titré par complexométrie par l'EDTA (88).

Les D. tartrates de cadmium et de zinc sont préparés par réaction entre le D tartrate de sodium et les nitrates de zinc ou de cadmium. Ces sels sont dosés par titrage en retour au moyen de l'EDTA.

L'excès d'EDTA est dosé par des solutions titrées de sels de zinc.

2) Réaction de polymérisation :

Les différents monomères sont polymérisés, sous atmosphère d'azote soit en tube scellé, soit en tube clos par bouchon de caoutchouc étanche.

L'introduction des réactifs est faite sous azote par l'intermédiaire de seringues. Les réactifs sont ajoutés dans l'ordre suivant : solvant, cocatalyseur et catalyseur.

Le mélange est ensuite agité pendant 2 h. à la température ambiante ; le monomère est alors introduit.

L'agitation est maintenue pendant toute la durée de la polymérisation.

Les polymérisations stéréoélectives ont été réalisées au Laboratoire de Chimie Macromoléculaire de Paris VI (Professeur Mr. P. SIGWALT). Le processus des opérations est identique à celui décrit plus haut mais les réactifs sont introduits sous vide poussé par le système "break-seal". La polymérisation est faite sous agitation et sous vide ($P = 10^{-6}$ mm Hg.)

3) Récupération des polymères :

a) Poly [oxy (N-N diéthyl aminométhyl)-1 éthylène] :

A la fin de la polymérisation, le mélange est dissout par un volume équivalent de benzène, puis précipité par 3 volumes de méthanol contenant 2 cm3 de KOH 1 M. L'amorceur est éliminé par centrifugation ; le benzène et le méthanol sont évaporés et le monomère restant distillé. Le poly [oxy (N-N diéthyl aminométhyl)-1 éthylène] se présente sous l'aspect d'huiles jaunes, solubles dans les solvants organiques et insolubles dans l'eau.

b) Poly [thio (N-N-diéthyl aminométhyl)-1 éthylène];

A la fin de la polymérisation, le mélange est additionné par un volume équivalent de benzène puis précipité par 3 volumes de méthanol contenant 2 cm3 de KOH 1 M.

Le polymère précipite ; il est ensuite redissout dans le benzène; l'amorceur non soluble est séparé par centrifugation.

Après 3 solubilisations dans le benzène et précipitations successives par du méthanol alcalin, la dernière solution benzènique est alors lyophilisée.

Les poly N-R^1-N-R^2,ESA sont transformés en chlorhydrate par action de HCl gazeux et sec dans les solutions benzèniques de polyamines. Les précipités blancs de polychlorhydrates sont filtrés, lavés à l'éther diéthylique anhydre et séchés sous vide à 65°-70°C pendant 24 heures. Ils se conservent pendant plusieurs mois en atmosphère sèche sans décomposition.

III MESURES

1) masse du motif moyen de répétition et courbes de neutralisation :

Les dosages potentiométriques ont été effectués sur le titrimètre automatique TACUSSEL. On opère de la façon suivante :

(m) mg de poly N-R^1-N-R^2,ESA,HCl (0,005 mole environ) sont dissouts dans le milieu KCl 0,05 M/Dioxanne (50/50)(100 cm3) . Le réactif titrant KOH 1 M est ajouté très lentement avec agitation à la solution maintenue sous atmosphère d'azote.

A partir du volume n cm3 de KOH ajoutés pour atteindre le saut de potentiel correspondant à la fin de la neutralisation, on déduit la masse $\overline{M}_r$ du motif moyen de répétition par la relation :

$$\overline{M}_r = \frac{m \cdot 1000}{n} - 36,5$$

où m représente le poids de polychlorhydrate d'amine introduit.

2) Spectre IR :

Les spectres IR ont été enregistrés par le spectrophotomètre Beckmann IR 7. Les films de poly [thio (N-R^1-N-R^2 aminométhyl)-1 éthylène] sont obtenus par évaporation de solutions benzèniques de polyamines sur fenêtres de NaCl.

3) Spectres R.M.N.:

Les spectres RMN des polyamines en solution dans le benzène deutéré ont été tracés par Madame SALAUN (Institut National Supérieur de Chimie Industrielle de Rouen) sur le VARIAN 60 .

4) Spectres U.V. :

Les spectres UV ont été tracés à l'aide du spectrophotomètre CARY 15 Au-dessous de 215 nm, le monochromateur, le compartiment, la cellule et le système de détection sont balayés par un courant d'azote.

5) Viscosités :

Les mesures ont été effectuées à 25°C par le viscosimètre automatique FICA à dilution automatique.

6) Rotation optique et dispersion rotatoire :

Les courbes D.R.O. sont tracées à l'aide d'un spectropolarimètre "spectropol I FICA"à la température de 25 °C ± 0,1°C.

7) Dichroïsme circulaire :

Les courbes de D.C. ont été enregistrées par le dichrographe JASCO J 40.

8) Analyses C.H,N, S, Cl, Cu :

Les analyses ont été réalisées au laboratoire de microanalyse du CNRS (94.320 - THIAIS).

B I B L I O G R A P H I E

y - α - amino acids-Proteins models for conformational studies "
Ed. G. FASMAN, M. DEKKER New York 1967 - vol. 1

PINO, F. CIARDELLI et M. ZANDOMENEGHI — Anual Review of Physical Chemistry, 21, 562, (1970)

GOODMAN, E.PEGGION — Biochemistry, 6, 1533, (1967)

. MATTICE, J.T. LO, L. MANDELKERN — Macromolécules 5, n° 6, 729 (1972)

VERT — Thèse Dr. es Sci. Paris 6-1969 - n° CNRS AO 3224

. RASSOUL — Thèse Dr. es Sci. Paris Juillet 1971 n° CNRS AO 5941

PINO, P. SALVADORI, G.P. LORENZI, E. CHIELLINI, LARDICCI, G. CONSIGLIO, O. BONSIGNORI, L. LEPRI — La Chimica e l'Industria 55, n° 2, 182 (1973)

TSUBOYAMA et M. YANAGITA — Symp. Intern. de Chimie Macromol. Tokyo-Kyoto prep., n° 3, 1-18 (1966)

HUGUET, M. VERT, N. SPASSY et E. SELEGNY — Die Makromol. Chem., 170, 23, (1973)

J. VANDENBERG, J. EDWIN — U.S. Patent 3403 114 (Sept. 24, 1968)

AM HUU KHAN, T. HIRANO, et T.TSURUTA — J. Macromol. Sci.- Chem.,A5, 1287(19

A. PONOMARENKO, E.I. KLABUNONSKII, A.A. IL'CHENKO A.P. BOKOVO — Vysokomol. Soedin. A SSR 11, 1793, (1969)

HAYASHI, S. SAKAI, et Y. ISHII — Kogyo Kagaku Zasshi, 70, 1808, (1967

FURUKAWA et T. SAEGUSA — Special lectures at Int. Symp. Macromol. Chem. London, 1962, 401

JEDLINSKI et M. RYBEZYK — IUPAC, preprints International Symposium, Macromolecular chemistry, Helsinki, n° 1, 125 (1972)

E. CANTOR, G.D. BRINDELL, T.J. BRETT — Am. chem. soc. div. polym. Chem. Polym. prep . USA, 13, n° 1, 145, (1972)

ISHI, S. SAKAI — Ring opening polymerization, Ed. K.C FRISCH et S.L. REEGEN, . DEKKER New York 1969, p 1, 31, 75.

P. SIGWALT	Ring opening Polymerization, Ed. K.C. FRISCH et S.L. REEGEN, M. DEKKER, New Yor 1969 , p. 192.
P. DUMAS, N. SPASSKY et P. SIGWALT	Die Makromol. Chemie 156, 55, (1972)
A. NOSKAY et C.C. PRICE	J. Polym. Sci. 54, 533, (1961)
G. MONTEGUDET	Thèse Dr. es Sci., Paris 1957
R.D. SCHUETZ et R.L. JACOBS	J. Org. Chem. 26, 3467 (1965)
M.C. BRUNEAU et J. LESEC	Bull. Soc. Chim. France, 3275 (1968)
A.SKITA et F. KEIL	Berich.der Deust.Chem. 61, 1457, (1928)
H. IMAI, T. SAEGUSA, J. FURUKAWA	Makromol. Chem. 82, 25, (1965)
J.P. MACHON et P. SIGWALT	C.R. Acad. Sci. (Paris) 260, 549, (1965)
N. SPASSKY et P. SIGWALT	Europ. Polym. J. 7, 7, (1971)
N. SPASSKY	Résultats non publiés.
K.J. IVIN, E.D. LILLIE, P. SIGWALT et N. SPASSKY	Macromolécules 4, 345, (1971)
J.R. PLATT	J. Chem. Phys. 17, 484, (1949)
P. PINO	Adv. Polym . Sci., 4, 393, (1965)
T. TSURUTA	"Stereochemistry of Macromolecules" DEKKER 2, 177, (1967)
N. SPASSKY et P. SIGWALT	C.R. Acad. Sci., 265, 624, (1967)
T. HIRANO, PHAM HUU KHAN, et T. TSURUTA	Makromol. Chem., 153, 331, (1972)
N. SPASSKY et P. SIGWALT	Tetrahedron Letters, 3541, (1968)
N. SPASSKY et P. SIGWALT	Bull. Soc. Chim. , 4617 (1967)
J. HUGUET, M. VERT et E. SELEGNY	Europ. Polym. Journal (en parution)
A.R. KATRITZKY et A. SMITH	Tetrahedron Letters, 29, 1765, (1971)
L.G. THOME	Ber, 36, 582 (1903)
A.W. INGERSOLL	Organic syntheses (A.H. Blatt) vol. II p. 506, WILEY, New-York (1949)

W. LEITHE	Ber., 63, 800, (1930)
C.K. INGLOD	Structure and Mechanism in organic chemistry, 3ème édition, Chap. III - Cornell University Press, Ithaca, New-York (1953)
R.E. PARKER et N.S. ISAACS	Chem. rev. , 59, 737, (1959)
S. WINSTEIN et H.J. LUCAS	J. Am. Chem. Soc. , 61, 1576, (1939)
B. CAPON	Quart. Rev. G.B., 18, 45, (1964)
A. PAQUETTE et J.P FREEMAN	J. Am. Chem. Soc. , 91, 7548, (1969)
C. DJERASSI	Optical Rotatory dispersion Mac Graw Hill Inc. (1960)
P. DRUDE	(Lekrbuch der Optik) HIRZEL, Leipzig (1900)
W. MOFFITT	J. Chim. Phys., 25, 467, (1956)
W. MOFFITT et J.S. YANG	Proc. Natt. Acad. Sci., 42, 596 (1956)
B. SARRAZIN	Rapport C.E.A. - R - 4087 (1971)
J.T. YANG et P. DOTY	J. Am. Chem. Soc., 79, 761 (1957)
P. SALVADORI	Chemical communications, 20, 1203, (1968)
E. TANNENBAUM, E.M. COFFIN et A.J. HARRISON	The journal of Chemical Physics, 21, n° 2 311, (1953)
P. PINO, F. CIARDELLI, G.P. LORENZI et G. MONTAGNOLI	Makromol. Chem. , 61, 207 (1963)
M. GOODMAN, K.J. CLARK, M.A. STAKE et A. ABE	Makromol. Chem., 72, 131 (1964)
P. PINO	Adv. Polym. Sci., 4, 393, (1965)
A. MOSCOWITZ, A. ROSENBERG et A.E. HANSEN	J. Am. Chem. Soc., 87, 1813, (1965)

P. TEYSSIE, C. DECOENE et M.T. TEYSSIE	Die Makromol. Chem., 84, 51, (1965)
A. SHATKAY et I. MICHAELI	Physical Chemistry 70, n° 12, 3777, (1966)
A.A. KATCHALSKY et P. SPITNIK	J. Polym. Sci., 2, 432, (1947)
A.A. KATCHALSKY et J. GILLIS	Rec. Trav. Chim. 68, 879, (1949)
J.J. HERMANS et J.T. OVERBEEK	Bull. Soc. Chim. Belg., 57, 154 (1948)
A. KATCHALSKY, N. SHAVIT et H. EISENBERG	J. of Polym. Sc. , 13, 69, (1954)
R.M. FUOSS	J. Polym. Sci., 3, 603, (1948)
M. VERT	dans "POLYELECTROLYTES" Ed. E. SELEGNY D. REIDEL Publ. Co. Dordrecht-Holland 137, (en cours d'impression)
F.B. BRUSCHTEIN, ph. D.	Dissertation Abstract., B 26, 1931, (1965) Univ. Microfilms n° 65, 10, 529
H. MORAWETZ	dans "Macromolecules in solution" Interscience, New-York, p. 234 (1965)
E. SELEGNY	Bull. Soc. Chim., 1275, (1969)
K. LINDERSTROM-LANG	Arch. Biochem., 11, 191, (1946)
A. GRONWALL	Compt. Rend. Trav. Lab. Carlsberg, Ser. Chim., 24, 185, (1942)
K. LINDERSTROM-LANG et S.O. NIELSEN	"Acid-base Equilibrio of Proteins" dans Electrophoresis" Ed. M. Bier, Academic Press, New York (1959)
G. CHARLOT et B. TREMILLON	"Les réactions chimiques dans les solvants et les sels fondus" Ed. GAUTHIER-VILLARS, Paris (1963)
G. MULLER, C. RIPPOL et E. SELEGNY	Europ. Polym. J., 7, 1373 (1971)
J.C. FENYO	Europ Polym. J. (en cours d'impressio
R.K. KULKARNI et H. MORAWETZ	J. Polym. Sci., 54, 491, (1961)
M. VERT et E. SELEGNY	Europ. Polym. J., 7, 1321, (1971)
D.E. FENTON, J.M. PARKER et P.V. WRIGHT	Polym., 14, 11, 589, (1973)

A.A. BLUMBERG, S.S. POLLACK et C.A.J. HOEVE — J. Polym. Sci., (A), 2, 2499, (1964)

R. IWAMOTO, Y. SAITO, H. ISHIHARA et H. TADOKORO — J. Polym. Sci. (A-2), 6, 1509, (1968)

M. YOKOHAMA, H. ISHIHARA, R. IWAMOTO et H. TADOKORO, — Macromolecules 2, 184, (1969)

R.F. LUNDBERG, F.E. BAILEY et R.W. CALLARD — J. Polym. Sci. (A-1), 4, 1563 (1966)

J. KURTZ et W.F. HARRINGTON — J. Mol. Biol., 17, 440, (1966)

M. H. RASOUL, M. VERT et E. SELEGNY — Polym. Letters, 10, 351, (1972)

I. LINDQVIST — "Inorganic adduct molecules of oxo-compounds" Springer-Verlag-Berlin-Göttingen-Heidelberg band IV (1963)

J. LEBRIS, G. ANDRIEUX, M. VERT et E. SELEGNY — Europ. Polym. J. (en cours d'impression

F. PELLERIN — Bull. Soc. Chim. France, 283, (1959)

"Méthodes d'analyses complexométriques par les titriplex"
Ed.A.G. Merck, Darmstadt, 3ème édition française.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION 1

CHAPITRE I Polyamines du type poly [oxy (N-N-diéthyl aminométhyl)-1 éthylene] et poly [thio (N-R^1-N-R^2 aminométhyl)-1 éthylène] dérivés d'amines secondaires achirales et racémiques. 6

1 Introduction 6

2 - Synthèse des monomères 10

a - Schéma général de synthèse 10

b - tableau récapitulatif des monomères 11

3 - Polymérisation de la N-N-diéthyl-N-(oxirannyl-2 méthyl) amine 13

4 - Polymérisation de la N-N-diéthyl-N-(thiirannyl-2 méthyl) amine 15

a - étude de la réaction de polymérisation 15

b caractérisation des polymères 17

c - conclusions 22

5 - Polymérisation des N-R^1-N-R^2-N(thiirannyl-2 méthyl) amines par le système $ZnEt_2/H_2O$ 23

a - réaction de polymérisation 23

b - caractérisation des polymères 23

c - conclusions 26

CHAPITRE II Polyamines optiquement actives du type poly [thio (N-R^1-N méthyl aminométhyl)-1 éthylène]

1 - Introduction 27

2 - Polyamines du type poly [thio (N-N-diéthyl aminométhyl)-1 éthylène] rendues optiquement actives par le carbone chiral situé sur la chaîne principale 30

a - polymérisation stéréoélective 30
b - polymérisation d'un énantiomère 33
c - caractérisation des polymères 34

3 - Polyamines du type poly [thio-(N-R^1-N-méthyl aminométhyl)-1 éthylène] rendues optiquement actives par le substituant chiral des chaînes latérales 36

a - synthèse des monomères 36
b - polymérisation 39
c - caractérisation des polymères 41

4 - Conclusions 41

CHAPITRE III Analyse de l'activité optique des poly [thio (N-N-diéthyl aminométhyl)-1 éthylène] et poly [thio (N-méthyl-N-R^1 aminométhyl)-1 éthylène] optiquement actives

1 - Introduction 43
2 - Poly [thio (N-N-diéthyl aminométhyl)-1 éthylène] à centres chiraux dans la chaîne principale 51

a- description des spectres UV, D.R.O. et D.C. 51
A - polymère sous forme amine libre 51
B - polymère sous forme polychlorhydrate d'amine 54
C - Conclusions 56
b - origine des différentes transitions électroniques 57
c - calcul de la D.R.O. expérimentale à partir des courbes de D.C. 60

3 - Poly [thio (N-méthyl-N-R^1 aminométhyl)-1 éthylène] à centres chiraux dans la chaîne latérale 62

a - poly [thio (N-méthyl-N-sec-butyl aminométhyl)-1 éthylène] 62
A - polymère sous forme amine et sous forme chlorhydrate 62
B - Conclusions 65

b - poly [thio (N-méthyl-(N-phényl-1) aminométhyl)-1 éthylène] 66

4 - Conclusions 69

CHAPITRE IV Comportement polyélectrolytique et activité optique des poly aminométhyl thiirannes quaternarisés par des protons 71

1 - Introduction 71

2 - Etude potentiométrique 76

a - dans l'eau 76

A - Description de la courbe 76
B - Etude de la courbe de neutralisation 77
C - Conclusions 82

b - milieux hydroorganiques 82

A - mélange eau-dioxanne (50/50) 83
B - recherche d'un autre milieu hydroorganique 85
C - calcul du pKa dans le milieu KCl 0,05 M-acétonitrile (50/50) 85

3 - Etude viscosimétrique 86

a - étude viscosimétrique des polychlorhydrates de R^1-R^2-ESA 86

b - titrage viscosimétrique 89

4 - Activité optique 90

a - dans l'eau 90
b - dans le milieu KCl 0,05 M/acétonitrile (50/50) 91

5 - Conclusions 93

CHAPITRE V Interactions entre les poly [thio N-R^1-N-méthyl aminométhyl)-1 éthylène] chirales et $CuCl_2$, en milieu organique 94

1 - Introduction 94

2 - Interactions " polyamine - $CuCl_2$" à l'état solide 97

3 - Interactions " polyamines - $CuCl_2$" en milieu organique 98

a - (+) poly [thio (N-méthyl-N-sec-butyl aminométhyl)-1 éthylène] 98

b - (-) poly [thio (N-méthyl-N-(phényl-1 éthylène) aminométhyl)-1 éthylène] 100

A - description des spectres 100

B - variations de l'absorbance et de l'ellipticité en fonction de la concentration en sel 101

4 - Conclusions 103

RESUME ET CONCLUSIONS 104

PARTIE EXPERIMENTALE 113

BIBLIOGRAPHIE 123